

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ИМ. Н. С. ЕНИКОЛОПОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ХМЕЛЬНИЦКАЯ АЛИНА ГАЙФЕТДИНОВНА

**СИНТЕЗ ПОЛИ(ДИМЕТИЛ)(МЕТИЛВИНИЛ)СИЛОКСАНОВ В
АКТИВНОЙ СРЕДЕ, ИХ МОДИФИКАЦИЯ ТИОЛАМИ И КОМПОЗИЦИИ
НА ИХ ОСНОВЕ**

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
Калинина Александра Александровна

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Получение полиорганосилоксанов	13
1.1.1 Получение винилсодержащих полиорганосилоксанов реакцией гидролитической поликонденсации органохлорсиланов	13
1.1.2 Получение винилсодержащих полиорганосилоксанов полимеризацией с раскрытием цикла	15
1.1.3 Получение полиорганосилоксанов реакцией гидролитической поликонденсации органоалкоксисиланов	19
1.2 Применение полиорганосилоксанов в качестве основы диэлектрических эластомерных актуаторов	26
1.2.1 Основные принципы работы диэлектрических эластомерных актуаторов	26
1.2.2. Химическая модификация ПДМС и эластомеров на его основе полярными группами	32
1.2.3. ПДМС-композиты с дисперсными наполнителями	41
1.2.4. Альтернативные методы оптимизации свойств полисилоксановых диэлектрических эластомеров	46
1.3 Выводы из литературного обзора	52
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	53
2.1. Исходные реагенты	53
2.2 Методы исследования	54
2.3. Методики получения соединений	58
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	72
3.1 Синтез поли(диметил)(метилвинил)силоксанов сополиконденсацией метилвинилдиметоксисилана и диметилдиэтоксисилана в активной среде	73
3.1.1 Сополиконденсация метилвинилдиметоксисилана и диметилдиэтоксисилана в активной среде	73

3.1.2	Увеличение	молекулярной	массы
олиго(диметил)(метилвинил)силоксанов.....			82
3.2	Синтез	винилсодержащих	MQ-сополимеров
тетраэтоксисилана в активной среде			89
3.3	Химическая	модификация	тиолами
поли(диметил)(метилвинил)силоксанов и			
винилсодержащих MQ-сополимеров.....			104
3.4	Получение	и	свойства
композитов на основе высокомолекулярного ПДМС			
и			
серусодержащих MQ-сополимеров и ПДМС			113
3.5	Практическое	применение	результатов
исследования			119
3.5.1	Получение	совместимых	электродов
			119
3.5.2.	Получение	диэлектрического	эластомерного
актуатора			125
ВЫВОДЫ			130
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ			132
БЛАГОДАРНОСТИ			134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....			136

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

В настоящее время одной из важных фундаментальных задач химии является создание экологичных и контролируемых методов получения полимеров заданного состава и строения, в том числе функциональных полимерных матриц с регулируемым содержанием и расположением функциональных групп, обеспечивающих возможность модификации и управления свойствами целевых полимеров и композиций, а также материалов на их основе. В кремнийорганической химии такими функциональными матрицами являются полидиметилсилоксаны (ПДМС), содержащие гидридные и винильные группы у атомов кремния, распределенные по цепи или в терминальном положении. И если первый вариант широко используется [1-6], то получение ПДМС, содержащих винильные группы, ограничивается в основном получением высокомолекулярных и низкомолекулярных каучуков с незначительным (не более 1 %) количеством метилвинилсилоксизвеньев для получения резин горячего и холодного отверждения соответственно [1, 7, 8], блок-сополимеров [9] и телехеликов [10-15]. По-видимому, введение большего количества метилвинилсилоксигрупп, распределенных по цепи, не находит широкого практического применения в связи со сложностью контроля их дальнейшей модификации посредством реакции гидросилирирования [16, 17].

Распространение процессов радикального тиол-ен присоединения, или гидротиолирования, протекающего путем присоединения тиолов к непредельной связи [18-22], на химию силиконов открывает новые перспективы для использования поли(диметил)(метилвинил)силоксанов в качестве полифункциональной матрицы для получения материалов с заданными свойствами. Преимуществами данного процесса является низкая энергия активации, широкий выбор источников образования радикалов, высокие выходы целевого продукта при минимальном образовании побочных. Поэтому, фактически, конечная структура, состав и свойства, модифицированного по реакции гидротиолирования ПДМС,

определяются строением исходной матрицы, а также количеством и положением непредельных винильных или аллильных групп в цепи [23, 24].

Это делает поли(диметил)(метилвинил)силоксаны перспективными объектами для высокотехнологичных применений, например, для создания диэлектрических эластомерных материалов в мягкой робототехнике, где одним из действующих вариантов является модификация ПДМС полярными группами для увеличения диэлектрической проницаемости материалов на их основе [17-20, 25-27].

Одним из современных подходов к получению силоксановых эластомерных материалов является использование ПДМС/MQ-композитов, где MQ-сополимеры одновременно выступают в качестве молекулярных наполнителей и сшивающих агентов [28]. Широкие возможности химической модификации как самого ПДМС, так и MQ-сополимеров делают их перспективными объектами для создания диэлектрических материалов.

Учитывая современные тенденции перехода на бесхлорную химию, разработка эффективных и экологичных методов синтеза винилсодержащих ПДМС матриц и MQ-сополимеров с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками и числом функциональных групп является актуальной задачей.

Степень разработанности темы.

Основным методом получения поли(диметил)(метилвинил)силоксанов является гидролитическая сополиконденсация диметил- и метилвинилдихлорсиланов с последующей полимеризацией образующихся циклов, характеризующаяся сложностью контроля за составом продуктов, наличием солянокислых отходов и дополнительных стадий очистки [1]. Ранее в рамках концепции бесхлорной химии силиконов был разработан метод поликонденсации алcoxисиланов в активной среде, представляющей собой избыток безводной уксусной кислоты, который показал свою перспективность для селективного формирования линейных и циклических диметил-, метилфенил-, метилбензилсилоксановых олигомеров и связующих, в том числе триметилсилильных MQ-сополимеров [29-32]. Органоалcoxисиланы по

сравнению с традиционно используемыми для получения полидиорганосилоксанов хлорсиланами менее реакционноспособны, и процессы с их участием легче поддаются управлению при получении продуктов с заданным строением и свойствами [33]. Несмотря на большое количество работ, посвященных превращениям алcoxисиланов активной среде, потенциал использования активной среды для получения линейных поли(диметил)(метилвинил)силоксанов с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками и содержанием функциональных групп, а также диметилвинилсилильных MQ-сополимеров до сих пор не раскрыт.

Это послужило основным фактором при постановке задач в данной работе.

Цель работы: разработка синтетических подходов к получению новых эластомерных материалов для высокотехнологичных применений на основе процессов поликонденсации алcoxисиланов в активной среде и последующей модификации полученных продуктов тиольными производными.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Синтез ряда α,ω -дигидроксиполи(диметил)(метилвинил)силоксанов с регулируемым содержанием винильных групп поликонденсацией в активной среде и увеличение их молекулярной массы;
2. Синтез ряда $M^{Vin}MQ$ -сополимеров с регулируемым содержанием диметилвинилсилильных звеньев поликонденсацией алcoxисиланов в активной среде;
3. Контролируемая модификация полученных продуктов серусодержащими соединениями;
4. Получение молекулярных композитов на основе синтезированных сополимеров и исследование их механических и диэлектрических характеристик;
5. Создание диэлектрического эластомерного актуатора на основе полученных композитов и изучение условий его актуации.

Научная новизна:

1. Методом гидролитической поликонденсации метилвинилдиметокси- и диметилдиэтоксисиланов в активной среде с последующей термической

доконденсацией впервые получены линейные α,ω -дигидроксиполи(диметил)(метилвинил)силоксаны с выходом от 55 до 80 %, характеризующиеся молекулярно-массовыми характеристиками в диапазоне от 1000 до 20 000 Да и количеством метилвинилсилоксизвеньев от 25 до 100 мол. %.

2. Впервые методом спектроскопии ЯМР ^{29}Si исследована микроструктура поли(диметил)(метилвинил)силоксанов, полученных поликонденсацией аллоксисиланов в активной среде, и показано, что они характеризуются статистическим распределением звеньев ($R \sim 1$), при этом при увеличении содержания метилвинилсилоксизвеньев от 25 мол. % к 75 мол. % и далее появляется тенденция к чередованию ($R > 1$).

3. Впервые методом поликонденсации тетраэтоксисилана с гексаметил- и тетраметилдивинилдисилоксаном в активной среде синтезированы диметилвинилсилильные MQ-сополимеры, характеризующиеся соотношением звеньев M/Q от 1/1 до 1/3 соответственно, содержанием винилсодержащих M^{Vin}-звеньев от 25 до 100 мол. % и гидроксильных групп от 1,7 до 4,9 мас. %. Полученные сополимеры охарактеризованы данными элементного анализа и твердотельной спектроскопии ЯМР ^{29}Si , доказано соответствие их состава расчетному.

4. Впервые предложены и исследованы молекулярные композиты на основе высокомолекулярного ПДМС каучука и серусодержащих линейных и MQ-сополимеров с целью создания диэлектрических эластомерных актуаторов.

5. Впервые с использованием модифицированных серусодержащих эластомерных композиций на основе высокомолекулярного ПДМС каучука (СКТ), серусодержащих MQ-сополимеров и ПДМС изготовлен круглый диэлектрический актуатор. Экспериментально показано, что использование полученных серусодержащих модификаторов позволяет в 1.5–2.5 раза по сравнению с немодифицированным композитом снизить рабочее напряжение актуатора для достижения сопоставимого механического отклика, что является ключевым преимуществом для практического применения и превосходит коммерческий аналог.

Теоретическая значимость работы.

Разработан фундаментальный подход к направленному дизайну ПДМС эластомеров, позволяющему контролировать структуру полимерной сетки на молекулярном уровне. На основе поликонденсации алcoxисилианов в активной среде разработаны методы регулирования молекулярной массы, состава, содержания и положения винилфункциональных групп в структуре линейных и наногелевых компонентов эластомерных композиций. Определены пределы управления селективностью поликонденсации алcoxисилианов в активной среде применительно к получению диметил(метилвинил)силоксанов линейного и циклического строения и регулирования молекулярной массы линейного продукта, определена микроструктура полученных поли(диметил)(метилвинил)силоксанов.

Показана применимость и эффективность концепции молекулярных ПДМС/MQ-композитов для использования в качестве диэлектрических эластомеров.

Практическая значимость работы.

Разработаны бесхлорные методы синтеза α,ω -дигидроксиполи(диметил)(метилвинил)силоксанов, диметилвинилсилильных MQ-сополимеров и их серусодержащих модифицированных аналогов, обеспечивающие высокий выход, контролируемое содержание и распределение модифицирующих компонентов и, соответственно, винильных групп в структуре сополимера, а также молекулярно-массовые характеристики продуктов.

Показано, что даже малое количество (1–10 %) синтезированных серусодержащих компонентов композиции (линейного или наногелевого строения) способно кардинально менять ключевые функциональные характеристики (соотношение диэлектрической проницаемости и модуля Юнга) эластомерных материалов на их основе, что открывает новые направления для исследований в области создания актуаторных материалов для мягкой робототехники.

Методология и методы исследования.

Методология работы заключалась в проведении синтеза методом поликонденсации в активной среде и характеризации полученных сополимеров.

Увеличении молекулярной массы линейных сополимеров и изучении их микроструктуры методом спектроскопии ЯМР ^{29}Si . Установление взаимосвязи состав-строение полученных продуктов комплексом физико-химических методов анализа. При выполнении работы были использованы следующие методы: газожидкостная хроматография (ГЖХ), гель-проникающая хроматография (ГПХ), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), хроматомасс-спектрометрия, инфракрасная спектроскопия (ИК), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтез новых эластомерных материалов для высокотехнологичных применений на основе процессов поликонденсации алcoxисиланов в активной среде и последующей модификации полученных продуктов тиольными производными, перспективных в качестве мембранны диэлектрических эластомерных материалов.
2. Метод получения поли(диметил)(метилвинил)силоксанов статистической структуры с регулируемыми содержанием метилвинилсилоксизвеньев и молекулярно-массовыми характеристиками поликонденсацией алcoxисиланов в активной среде.
3. Метод получения винилсодержащих MQ-сополимеров с регулируемым соотношением функциональных групп и M/Q-звеньев, состав которых соответствует рассчитанному при загрузке реагентов.
4. Серусодержащие ПДМС и MQ-сополимеры заданного строения и состава в качестве компонентов композиций, позволяющие регулировать диэлектрические и механические характеристики эластомерных ПДМС-композитов на их основе.

Личный вклад автора. Соискатель принимал непосредственное участие во всех этапах работы: от постановки цели и задач исследования, анализа научной литературы до проведения экспериментов, связанных с синтезом и модификацией исследуемых соединений, изучением их свойств и получением композиционных материалов на их основе, а также с изготовлением образцов актуаторов. Автор

занимался подготовкой научных публикаций, представлением результатов научной работы на конференциях. Провел анализ данных, полученных с использованием различных физико-химических методов для анализа синтезированных полимеров, включая данные ЯМР и ИК-спектроскопии, ГПХ, элементного анализа.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных, общепризнанных методов исследования, использованием аттестованного оборудования, а также воспроизводимостью экспериментальных данных. Результаты работы прошли рецензирование и опубликованы в рецензируемых российских и международных научных журналах, рекомендованных и ВАК.

Апробация работы. Результаты работы были опубликованы в 12 тезисах и представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих научных конференциях:

- 1) 11th EUROPEAN SILICON DAYS (14-16 июля 2025, Зальцбург, Австрия);
- 2) The 20th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS-20) (12-17 мая 2024, Хиросима, Япония);
- 3) XVI Андриановская конференция. Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение (2-6 июня 2024, Москва, Россия)
- 4) III Всероссийская Школа-конференция с международным участием по биосовместимой электронике и робототехнике (16-20 июня 2024, Петрозаводск, Россия)
- 5) XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (7-12 октября 2024, федеральная территория «Сириус», Россия)
- 6) 9th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2023) (15-19 октября 2023, Москва, Россия)
- 7) IX Бакеевская школа-конференция для молодых ученых "Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты" (8-12 октября 2023, Тула, Россия)

- 8) III Зезинская школа-конференция для молодых ученых "Химия и физика полимеров" (8-10 ноября 2023, Москва, Россия)
- 9) XXX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов" (10-21 апреля 2023, Москва, Россия)
- 10) II Всероссийская Школа-конференция с международным участием по биосовместимой электронике и робототехнике (14-18 мая 2023, Каспийск, Россия)
- 11) 7th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE 2021) (13-16 сентября 2021, Москва, Россия)
- 12) Школа-конференция для молодых ученых "Бесхлорная химия силиконов" (1-3 декабря 2021, Москва, Россия)

По материалам диссертационного исследования были опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и 1 патент.

1. Материалы и конструкции диэлектрических эластомерных актуаторов / И. В. Безсуднов, А. Г. Хмельницкая, А. А. Калинина, С. А. Пономаренко // Успехи химии. – 2023. – Т. 92. – № 2. – RCR5070.
2. Synthesis of Vinyl-Containing Polydimethylsiloxane in An Active Medium / A.G. Khmelnitskaia, A.A. Kalinina, I.B. Meshkov, R.S. Tukhvatshin, G.V. Cherkaev, S.A. Ponomarenko, A.M. Muzafarov // Polymers. – 2024. – V. 16. – P. 257.
3. PDMS/MQ composites as promising materials for dielectric elastomer actuators / A.G. Khmelnitskaia, G.S. Ghazaryan, I.B. Meshkov, A.A. Kalinina, V.G. Shevchenko, S.A. Ponomarenko // ИНЭОС OPEN. – 2025. – V. 8. – DOI: 10.32931/io2570a.
4. A Concise Guide to Silicone-Based Spring-Roll Actuator Assembly / G.S. Ghazaryan, A.G. Khmelnitskaia, I.V. Bezsdunov, A.A. Kalinina, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko // Polymers. – 2023. – V. 15. – P. 3908.

Патенты:

1. Полисилоксановые композиции и эластомерные материалы с высокой диэлектрической проницаемостью на их основе / Тарасенков А.Н., Калинина А.А., Хмельницкая А.Г., Тебенева Н.А., Мешков И.Б., Паршина М.С., Агина Е.В., Труль А.А., Безсуднов И.В., Шевченко В.Г., Яблоков М.Ю., Музafarov А.М., Пономаренко С.А., Алпатов Н.О., Ивашкин П.Е. // Патент РФ № RU2767650C1.

Опубликован 18.03.2022 г.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, благодарностей и списка литературы. Работа изложена на 154 страницах печатного текста, содержит 63 рисунка, 19 таблиц и 181 ссылку на литературные источники.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Получение полиорганосилоксанов

Синтез полиорганосилоксанов можно осуществлять либо из низкомолекулярных соединений – мономеров, либо из высокомолекулярных соединений путем полимераналогичных превращений. Известны два основных метода синтеза из низкомолекулярных соединений: поликонденсация функциональных хлор- и алcoxисиланов и полимеризация циклосилоксанов [34]. Существует большое количество монографий и обзорных статей, посвященных рассмотрению и анализу этих двух подходов [11, 35-44]. В данном разделе мы остановимся на кратком рассмотрении достоинств и недостатков существующих подходов, позволяющих получать линейные полидиорганосилоксаны и MQ-сополимеры, содержащие винильные группы, а также современных синтетических методов бесхлорной химии силиконов, перспективных для получения этих объектов.

1.1.1 Получение винилсодержащих полиорганосилоксанов реакцией гидролитической поликонденсации органохлорсиланов

Наиболее распространенным методом получения полиорганосилоксанов линейного строения является гидролитическая поликонденсация (ГПК) органохлорсиланов с последующей деполимеризацией линейных продуктов и дальнейшей полимеризацией образующихся циклосилоксанов. Гидролитическая поликонденсация органохлорсиланов представляет собой сложный массообменный процесс, состоящий из стадий гидролиза хлорсиланов и гетеро- и гомофункциональной конденсации промежуточных интермедиатов [45], что в совокупности с высокой реакционной способностью исходных хлорсилильной группы обуславливает сложность контроля за ходом процесса и, как следствие, за составом и строением образующихся продуктов, приводя к необходимости использования дополнительных химических стадий деполимеризации и каталитической перегруппировки и технологических операций по отгонке, нейтрализации и фильтрации целевых продуктов [1]. Кроме того, такие процессы сопровождаются выделением большого количества соляной кислоты (22 – 24 %),

от которой необходимо отмывать продукт. В связи с чем образуется значительное количество сточных вод, требующих очистки.

Данные по гидролитической поликонденсации метилвинилдихлорсиланов ограниченными примерами получения смеси винил(метил)цикlosилоксанов с количеством звеньев от 3 до 6; цикlosилоксанов смешанного строения, характеризующихся, как правило, низким выходом целевых циклов заданного состава и размера [35, 46, 47]; короткоцепных метилвинилсилоксановых олигомеров с trimetilsilyльными группами [48].

Выпускаемые в промышленности поли(диметил)(метилвинил)силоксановые эластомеры получают ГПК диметилдихлорсилана и метилвинилдихлорсилана с последующей сополимеризацией полученного гидролизата и деполимеризата продукта ГПК диметилдихлорсилана. Таким образом промышленно получают каучуки с содержанием винильных групп в диапазоне от 0,09 % для поли(диметил)(метилвинил)силоксанового эластомера (СКТВ) и 0,5 % для СКТВ-1. Такой технологией возможно получать также полидиметил(метилфенил)(метилвинил)силоксаны (СКТФВ).

Одним из наглядных примеров сложности контроля за составом и структурой образующихся продуктов при ГПК органохлорсиланов является получение сополимеров, состоящих из звеньев разной функциональности, например, MQ сополимеров. Главной проблемой при совместном гидролизе и конденсации смеси тетра- и монофункциональных хлорсиланов [49] является их разная реакционная способность. Более активный тетрафункциональный мономер при гидролизе вступает в реакцию гомоконденсации, что приводит к образованию нерастворимых гелей диоксида кремния. Эта проблема особенно заметна при совместном гидролизе, так как высокая активность тетрахлорсилана требует тщательного контроля скорости конденсации для подавления побочных процессов образования продуктов гомоконденсации. Первые попытки решения включали раздельный гидролиз хлорсиланов с последующей конденсацией полученных промежуточных продуктов (силанолов) [50]. Однако такой способ приводил к образованию MQ-сополимеров со слишком крупными силикатными фрагментами. Более

совершенный метод, предложенный позже, состоял в том, чтобы сначала обработать смесь SiCl_4 и $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ спиртами, получить алcoxисиланы, а затем провести их конденсацию [51, 52]. В дальнейшем основным подходом производства MQ-сополимеров стала совместную конденсацию алcoxисодержащих мономеров, часто с добавлением соляной кислоты в качестве катализатора.

Отсутствие эффективных подходов к управлению структурой продуктов гидролитической поликонденсации метилвинилдихлорсилана, обуславливающая многостадийность процессов, и склонность к циклообразованию в кислых условиях, по-видимому, предопределила в основном развитие полимеризационных методов получения ПДМС, содержащих метилвинилсилокси-звенья.

1.1.2 Получение винилсодержащих полиоргансилоксанов полимеризацией с раскрытием цикла

Другим распространенным способом получения линейных поли(диметил)(метилвинил)силоксанов является полимеризация органоцикличесилоксанов. В основном реакция полимеризации используется для получения высокомолекулярных продуктов, но также может быть использована для синтеза лестничных, разветвленных полимеров. Преимуществами полимеризации является контроль молекулярной массы, благодаря чему можно менять физические свойства получаемых полимеров, такие как прочностные характеристики, наличие или отсутствие высокоэластического состояния и т.д.

К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных синтезу полидиметилсилоксанов с винильными группами как анионной, так и катионной полимеризацией с раскрытием цикла.

Так, Z. Niu et al. был получен ряд поли(диметил)(метилвинил)силоксанов анионной полимеризацией октаметилциклотетрасилоксана (D_4) и 2,4,6,8-тетравинил-2,4,6,8-тетраметилциклотетрасилоксана (V_4) в присутствии инициатора тетраметиламмония силоксанолята (TMAC) с содержанием винильных групп от 2.5 % до 15 % (Рисунок 1) [53]. Мольный процент винильных групп был определен путем расчета соотношения интегральных интенсивностей сигналов

протонов винильных групп и триметилсисилильной группы из данных спектров ЯМР ^1H . Показано, что фактическое содержание винильных групп близко к расчетному значению во всех случаях.

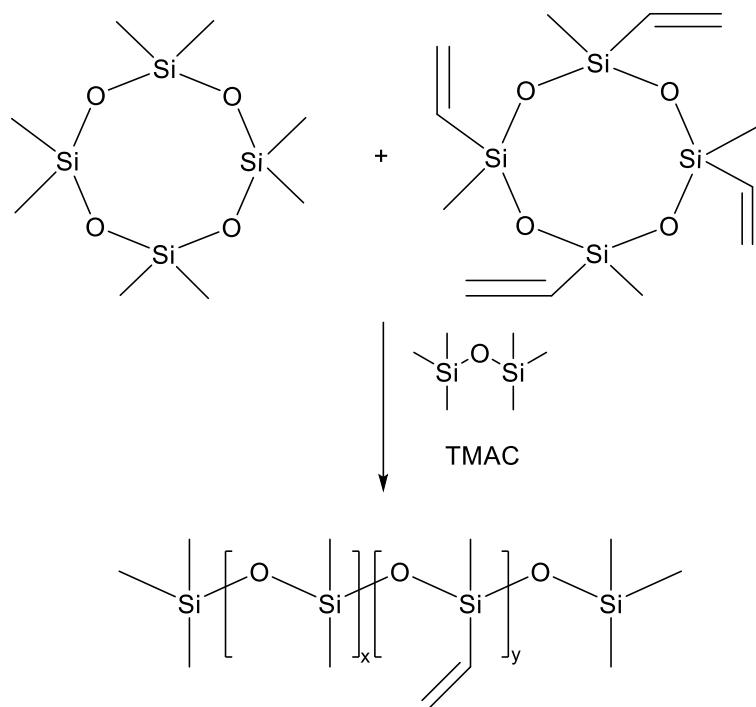


Рисунок 1 – Схема анионной полимеризации V_4 и D_4 в присутствии ТМАС

В работе [14] показали, что при полимеризации V_4 и D_4 при более низких температурах содержание диметилсилоксанового блока в сополимере ниже исходного состава и продукт представляет собой в основном статистические сополимеры. Так, при сополимеризации V_4 и D_4 с регулятором молекулярной массы – дивинилтетраметилдисилоксанов в соотношении 1:1 и температуре от 80 до 120 °С молекулярная масса варьируется от ~ 2 000 до 40 000 Да, а индекс полидисперсности от 1.6 до 2.8. При этом более низкие температуры полимеризации (80 °С) приводят к более высоким молекулярным массам ($\text{MM} = 40 000$ Да) и более низким выходам реакции. Это связано с более низкой реакционной способностью D_4 по сравнению с V_4 .

При сополимеризации с недостатком блокирующего агента (мономеры:дивинилтетраметилдисилоксан (ДВТМДС) 10:1) повышение температуры или количества D_4 снижает молекулярную массу и выход реакции. Молекулярно-массовое распределение становится шире при полимеризации при

120 °C по сравнению с сополимеризацией с использованием избытка регулятора молекулярной массы. Полученные полимеры характеризуются молекулярной массой в диапазоне от ~ 10 000 до 180 000 Да и индексом полидисперсности 1.6 – 2.6.

Аналогичным образом, получали поли(диметил)(метилвинил)силоксаны и винилфункциональные ПДМС-телехелики в присутствии катализатора – гидроксида тетраметиламмония с молекулярными массами 63 000 и 10 000 Да, соответственно (PDI = 1.3) [54]. Полученные сополимеры функционализировали N-ацетил-L-цистеином по тиол-ен реакции. Остаточные винильные группы затем были использованы в качестве центров сшивки для получения прозрачных люминесцентных эластомеров.

Сополимеры метилвинилсилоксана и диметилсилоксана с контролируемым расположением силоксановых звеньев были получены анионной полимеризацией с раскрытием смешанного цикла 2-винил-2,4,4,6,6-пентаметилциклотрисилоксана (VD_2) и его сополимеризацией с гексаметилциклотрисилоксаном (D_3) [9]. В работе были исследованы последовательности силоксановых звеньев в полимере на уровне пентад с использованием спектроскопии ЯМР ^{29}Si и статистики цепей Маркова первого порядка. Структура сополимера, полученного при -30 °C, отличается высокой регулярностью. При -30 °C региоселективность раскрытия цикла высока, поскольку большая часть мономера раскрывается на атоме кремния с винильной группой. Сополимеризация VD_2 с D_3 , инициированная $BuLi$, приводит к образованию сополимера с градиентным распределением винильных групп по цепи в силу более высокой реакционной способности VD_2 . Блочное расположение VD_2 и D_3 в сополимере достигается последовательной сополимеризацией обоих мономеров.

Изучение микроструктуры на уровне последовательности триад сополимеров, образующихся в процессе анионной полимеризации α , ω – дигидроксиолигодиметилсилоксана с органоциклюсилоксанами (A_3 и V_4) было показано в работе [8]. Было выявлено, что микроструктура сополимера в начале процесса может изменяться от микроблочной до статистической при изменении

природы концевых групп линейного олигометилдисилоксана и заместителей у атомов кремния в циклическом силоксане. Таким способом были получены сополимеры с мольной долей метилвинилсилоксановых звеньев от 0.028 до 0.33, молекулярной массой от 29 400 до 85 000 Да и индексом полидисперсности 1.93 – 2.45, соответственно.

Получение поли(диметил)(метилвинил)силоксана с 3-аминопропилдиметилсилильными концевыми группами проводили путем равновесной полимеризации с раскрытием цикла в присутствии катализатора гидроксида бензилtrimетиламмония [55]. Чтобы добиться контроля над длиной силоксановой цепи и количеством винильных групп изучали влияние длины цепи регулятора молекулярной массы. Так были исследованы два вида обрывателя цепи - бис(3-аминопропил)тетраметилдисилоксан и низкомолекулярный олигомер, АРТ-ПДМС-875 (полидиметилсилоксан с 3-аминопропильными концевыми группами с $M_n = 875$ Да). Соотношение исходных циклосилоксанов поддерживалось 1:1. В случае использования бис(3-аминопропил)тетраметилдисилоксана значения M_n , полученные методом ГПХ, были выше значений, полученных методом ЯМР ^1H и превышали целевые значения. В случае АРТ-ПДМС-875 была продемонстрирована хорошая сходимость между значениями M_n , рассчитанными методом ЯМР ^1H и методом ГПХ.

По реакции катионной полимеризации с раскрытием цикла 2,4,6,8-тетравинил-2,4,6,8-тетраметилциклотетрасилоксана с гексаметилдисилоксаном был синтезирован линейный олигомерный метилвинилсилоксан с ММ 2900 Да. В качестве катализатора использовалась ионообменная смола марки Purolite. Полученный олигомер использовался в синтезе аэрогелей непосредственно в среде сверхкритического CO_2 [56].

В 2017 году Kherroub D.E. et al. провели изучение полимеризации с раскрытием цикла пентавинилпентаметилцикlopентасилоксана в присутствии природного катализатора Maghnite- H^+ [57]. Данный катализатор представляет собой монтмориллонитовую листовую силикатную глину, активированную серной

кислотой. Было показано, что увеличение температуры во время проведения процесса позволяет увеличить конверсию по мономеру до 93 % при 80 °С. Тем не менее рост температуры выше 60 °С увеличивает индекс полидисперсности полученного полимера. Наибольшее значение молекулярной массы находится в районе 20 000 Да. Также было показано, что проведение реакции более 6 часов приводит к разрыву винильной двойной связи и образованию пропиленовых мостиков.

Таким образом, метод полимеризации - один из основных методов получения высокомолекулярных полисилоксанов с регулируемым содержанием метилвинильных звеньев с молекулярной массой, доходящей до миллионов Да. Реакция хорошо контролируется, что позволяет регулировать значения молекулярной массы, при этом индекс полидисперсности остается в сравнительно узких пределах.

1.1.3 Получение полиорганосилоксанов реакцией гидролитической поликонденсации органоалкоксисиланов

Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов по сравнению с традиционным методом на основе хлорсиланов представляет собой более современный и экологичный подход к синтезу силоксанов. Процесс гидролиза алкоксисиланов характеризуются меньшими скоростями реакций, что делает его более управляемым, выделяющийся в ходе реакции спирт не оказывает катализитическое действие на конденсацию силанольных групп, что делает возможным выделение низкомолекулярных промежуточных продуктов ГПК, в отличие от процессов на основе органохлорсиланов [39].

Общие закономерности реакции гидролитической поликонденсации органоалкоксисиланов остаются теми же, однако из-за более низкой реакционной способности алкоксисиланов приходится использовать повышенную температуру и катализаторы основного или кислотного типа [58-60].

С экологической точки зрения преимущества алкоксисиланов неоспоримы - отсутствие коррозионного хлороводорода, меньшая летучесть и раздражающее действие делают этот метод более предпочтительным для производства. Выбор

между двумя подходами определяется конкретными требованиями к конечному продукту – в то время как алкоксисиланы открывают новые возможности в создании высокотехнологичных функциональных материалов, традиционные хлорсиланы остаются востребованными в производстве массово доступных силоксановых продуктов [39]. Тем не менее, использование алкоксисиланов не решает проблемы необходимости использования дополнительной стадии каталитической перегруппировки продуктов гидролиза для получения полиоргасилоксанов заданного состава.

В последние годы в качестве основного метода бесхлорной химии силиконов стала рассматриваться поликонденсация алкоксисиланов в активной среде, превосходящая традиционные процессы ГПК не только по уровню управления составом, но и по структуре образующихся продуктов [39].

Изучение механизма взаимодействия алкоксисиланов с избытком безводной уксусной кислоты, называемой «активной средой», было выполнено в работе [61]. Поликонденсация в активной среде – гомофазный процесс получения полиоргансилоксанов взаимодействием алкоксисиланов с избытком уксусной кислоты, являющейся одновременно реагентом, катализатором и растворителем, протекающей по механизму гидролитической поликонденсации. Общий механизм процесса представляет собой каскад реакций (Рисунок 2).

Из механизма видно, что процесс поликонденсации алкоксисиланов в активной среде включает в себя стадии ацидолиза, этерификации, гидролиза и конденсации [29]. Реакция ацидолиза проходит быстро с образованием ацетоксипроизводного и спирта. Далее образованный спирт участвует в реакции этерификации с уксусной кислотой, в результате чего образуется вода, которая быстро расходуется на стадии гидролиза ацетоксисилана с образованием гидроксипроизводного и выделением уксусной кислоты. Стадия этерификации является скорость лимитирующей, а гидролиза – быстрой, что и позволяет контролируемо генерироваться воде и быстро расходоваться на стадии гидролиза, не выделяясь при этом в отдельную фазу. Данная особенность процесса позволяет сохранять однородность реакционной смеси на протяжении всего процесса.

Поликонденсация алcoxисилианов в активной среде может проходить не только при кипячении реакционной массы, но и при комнатной температуре, однако в этом случае для активации этерификации необходимо использование катализаторов.

Стадия ацидолиза



Стадия этерификации



Стадия гидролиза



in situ

Стадия конденсации

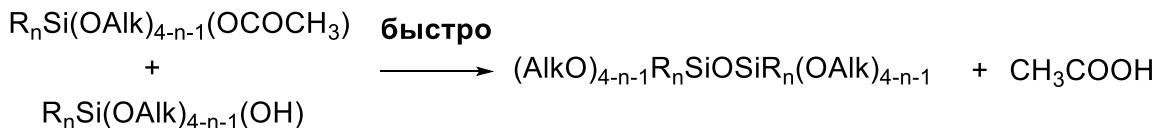
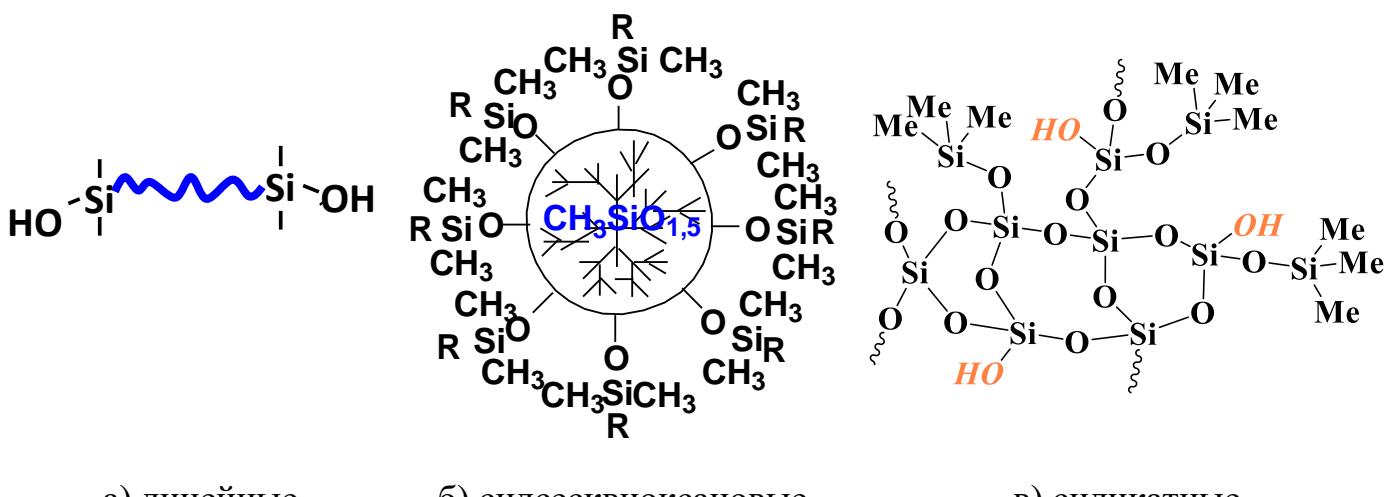


Рисунок 2 – Механизм поликонденсации алcoxисилианов в активной среде

Для проведения поликонденсации алcoxисилианов по механизму активной среды возможно использование стехиометрических количеств и недостатка уксусной кислоты в расчете на алcoxси-группу, однако в этом случае требуется добавление катализатора в систему [62-64]. Таким образом были получены фенильные [62, 64], метакрилоксипропильные [65] производные.

Поликонденсацией алcoxисилианов в активной среде могут быть эффективно получены полиорганосилоксаны линейной [29-32], силsesквиоксановой [66-69] и сшитой структуры (Рисунок 3) [28, 70-72].



а) линейные

б) силлесквиоксановые

в) силикатные

Рисунок 3 – Структуры, получаемые поликонденсацией в активной среде

При поликонденсации диорганодиалкоксисилианов в активной среде, как и в случае традиционных вариантов ГПК, продуктом является смесь циклов и линейных олигомеров (Рисунок 4).

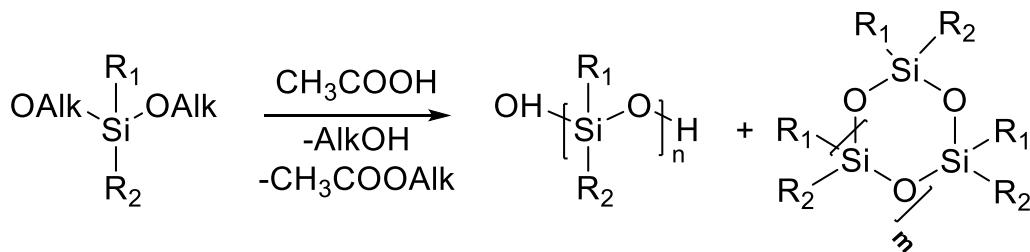


Рисунок 4 – Общая схема поликонденсации диорганодиалкоксисилианов в активной среде

Было обнаружено, что тип алкоксигруппы у атома кремния не влияет на состав образующихся продуктов, так как при конденсации органоалкоксисилианов образование силоксановой связи происходит при гетерофункциональной конденсации ацетокси- и гидроксипроизводного и формирование сиоксановой связи происходит с участием ацетокси-, а не алкоксипроизводных мономера [29]. На соотношение продуктов влияет изменение температуры, содержания уксусной кислоты, порядка введения реагентов в систему, добавление дополнительного количества спирта и/или воды, введение алкоксисилианов, а также использование катализатора.

Так, поликонденсацией дифункциональных органоалкоксисилианов в активной среде могут быть направлено получены диорганициклоксилоксаны или линейные олигомеры [31]. Для направленного получения циклических продуктов в

процессе поликонденсации диорганодиалкоксисиланов в активной среде в систему вводили дополнительное количество спирта при кипячении реакционной массы [31], достигая при этом выхода циклических продуктов более 80 %, при этом проведение процесса при комнатной температуре такого эффекта не оказалось. Введение в систему катализаторов, например, сульфокатионита Purolite позволяет не только увеличить выход циклосилоксанов до количественного, но и сократить время протекания реакции до 1 часа [32]. Такой эффект реализуется из-за увеличения скорости образования воды в реакционной системе, приводящей к быстрому гидролизу ацетокси-групп при низких значениях степени превращения функциональных групп в процессе поликонденсации.

Изменение селективности процесса в сторону образования линейных продуктов может быть достигнуто уменьшением скорости образования воды в процессе. Для этого регулировали скорость введения мономера в сферу реакции и показали, что медленное введение алкоксисиланов в кипящую уксусную кислоту позволяет увеличить выход линейных продуктов от 50 % до 90 %. Такой эффект происходит за счет преимущественно идущей реакции гетерофункциональной конденсации ацетокси- и гидрокси-групп, превосходящей по своей скорости реакцию гомоконденсации силанолпроизводных [30]. Однако линейные олигомеры, синтезируемые в условиях активной среды, характеризуются низким диапазоном молекулярных масс 2000-1000 Да, увеличение которого можно достигнуть их термической доконденсацией в вакууме. Например, в работе [30] отгонка легколетучих соединений в вакууме при температуре после проведения процесса поликонденсации позволила получить полидиметилсилоксаны с регулируемой молекулярной массой в диапазоне от 3500 до 70000 Да, свободные от остатков циклосилоксанов. Такое разделение на две стадии носит номинальный характер, так как осуществление этих процессов возможно в одном реакторе без предварительного выделения олигомера. При этом, в отличие от полимеризационных процессов, характеризующихся наличием равновесия цикл – линейный продукт с содержанием циклов ~15 %, и требующих трудоемкой стадии отделений циклосилоксана от полимеров, отгонка циклов в процессах в активной

среде происходит одновременно со стадией доконденсации, протекает легче и не требует дополнительных операций.

При переходе от метильных заместителей на атоме кремния к метилфенильным и метилбензильным термическая доконденсация олигомеров приводит к увеличению молекулярной массы только в катализитическом варианте, например, в присутствии ацетата калия [30, 31, 73].

Метод активной среды нашел свое применение и для получения функциональных циклосилоксанов. Так, поликонденсация фенилдиэтоксисилана в активной среде при кипячении, в том числе с добавлением спирта, приводит к потере лабильных гидридсилильных групп с образованием разветвленного продукта с регулируемым содержанием гидрофенилсилокси-звеньев. Полное сохранение гидридных функциональностей достигается только при проведении процесса при комнатной температуре, в результате чего образуются гидрофенилциклосилоксаны с 60 % выходом. [74]

Гидролитическая поликонденсация тетраэтоксисилана в активной среде оказалась эффективным методом получения органосилесквиоксановых связующих [61] и триметилсилильных MQ-сополимеров различного состава и структуры [67, 70] (Рисунок 5).

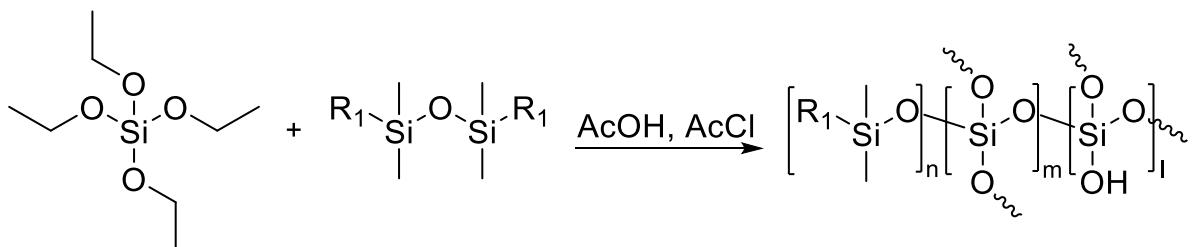


Рисунок 5 – Общая схема получения MQ-сополимеров в активной среде

Так в работе [70] изучали влияние различных исходных продуктов в качестве М-звена на структуру образующегося продукта. В одном случае использовали триметилметоксисилан, а во втором - гексаметилдисилоксан в присутствии катализатора. В обоих вариантах с увеличением доли неорганической составляющей возрастает молекулярная масса сополимеров и содержание гидроксильных групп, но при катализитическом методе этот рост менее выражен, вследствие чего сополимеры, полученные катализитическим способом, обладают

большей стабильностью при одинаковом соотношении органических и неорганических компонентов.

С использованием поликонденсации тетраэтоксисилана и метилдифенил- и диметилфенилэтоксисиланов в активной среде получен ряд MQ-сополимеров с различным содержанием M- и Q-звеньев (от 1 к 1 до 1 к 3), соотношение которых в продуктах реакции соответствует загруженным реагентам [72].

В настоящее время MQ-сополимеры рассматриваются как молекулярный композит, состоящий из наноразмерных густо-сшитых участков, ограниченных концевыми триметилсилильными группами [70]. Разные участки сополимера играют разную роль: полимерной матрицы, пластификатора и наноразмерного наполнителя (Рисунок 6).

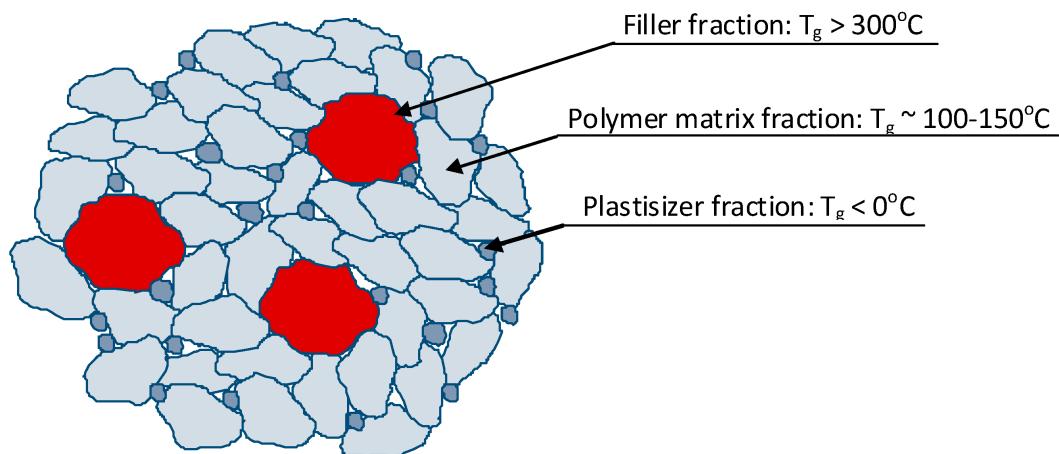


Рисунок 6 – MQ-сополимер как молекулярный композит [70]

Соотношение этих компонентов в составе композита зависит от условий получения MQ-сополимеров в активной среде и определяет свойства материала.

Таким образом, метод поликонденсации органоалкоксисиланов в активной среде представляет собой перспективный бесхлорный подход к синтезу полиорганосилоксанов. Преимуществом данного метода является возможность управления структурой конечных продуктов, которая достигается за счет кинетических особенностей процесса и позволяет направленно получать продукты заданного состава, варьируя условия проведения реакции (температуру, порядок введения реагентов, использование катализаторов).

Однако, несмотря на универсальность метода и его реализацию для получения полимеров с фенильными, гидридными, метакрилатными и другими функциональными группами, до сих пор не было получено винилсодержащих полиорганосилоксанов поликонденсацией в активной среде.

1.2 Применение полиорганосилоксанов в качестве основы диэлектрических эластомерных актуаторов

Данный раздел посвящен краткому анализу литературных данных по использованию силиконов для диэлектрических эластомерных материалов, более подробный вариант опубликован в обзоре [75].

1.2.1 Основные принципы работы диэлектрических эластомерных актуаторов

Направление диэлектрических эластомерных актуаторов берет свое начало еще в конце прошлого века, когда R. Pehrine и др. разработали концепцию актуаторов на основе диэлектрических эластомеров и смоделировали процесс их создания [76]. Фактически данная разработка являлась продолжением работ В. Рентгена с электрическими зарядами на натуральном каучуке, проведенных в 1880 г [77], а также работы М. Сакердота по измерению деформации диэлектриком на приложенное электрическое поле в 1899 году [78]. С тех пор за последние несколько десятилетий интерес к этой области значительно вырос.

Диэлектрические эластомерные актуаторы по своей сути являются электромеханическими преобразователями, которые преобразуют электрическую энергию в механическую работу и наоборот [79]. Принцип работы диэлектрического актуатора представлен на Рисунке 7. Диэлектрический эластомерный актуатор (ДЭА) состоит из полимерной пленки (обычно эластомерной), помещенной между двумя электродами. Электроды должны обладать способностью растягиваться и сжиматься вместе с полимерной пленкой, то есть быть деформирующими. При подаче напряжения на электроды между ними возникают силы электростатического притяжения, создающие электростатическое давление (напряжение Максвелла), которое сжимает мембрану

по толщине. Поскольку используемые диэлектрические эластомеры несжимаемы (коэффициент Пуассона для них 0,5), то такое сжатие приводит к соответствующему растяжению мембранны в плоскостном направлении.

Актуаторы на основе таких материалов обладают рядом преимуществ: работа в различных средах, в широком температурном диапазоне, демонстрируя при этом высокие эксплуатационные характеристики.

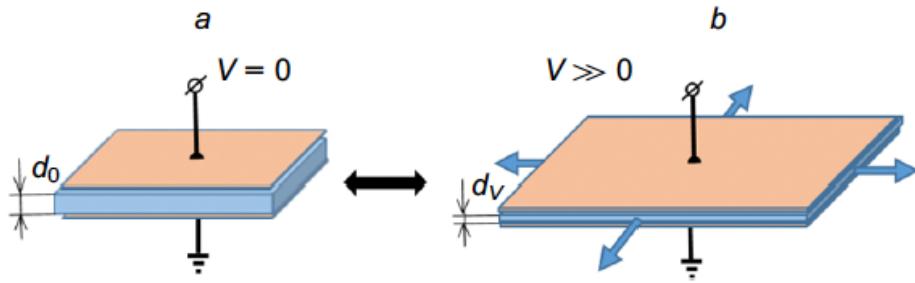


Рисунок 7 – Принцип работы ДЭА. а – мембрана ДЭА в свободном состоянии $V = 0$; б – напряжение $V > 0$ приложено к электродам мембранны ДЭА, мембрана сжата, $d_V < d_0$. Мембрана изображена голубым цветом, деформирующиеся электроды – оранжевым

Напряжение Максвелла p , действующее на пленку эластомера, может быть рассчитано для заданного приложенного напряжения V и толщины пленки z как

$$p = \varepsilon_0 \varepsilon_r \left(\frac{V}{z}\right)^2, \quad (1)$$

где ε_r – диэлектрическая проницаемость материала; $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ Ф/м}$ диэлектрическая константа в вакууме.

Если напряжение Максвелла уравновешивается упругим давлением пленки, то деформация по толщине может быть записана как

$$s_z = -p/Y = -\varepsilon_0 \frac{\varepsilon_r}{Y} \left(\frac{V}{z}\right)^2, \quad (2)$$

где Y – модуль упругости.

В уравнении (2) отношение ε/Y является параметром эффективности ДЭА, поскольку зависит только от характеристик самой мембранны. При увеличении ε/Y закономерно увеличивается деформация мембранны ДЭА при актуации.

Так как все ДЭА представляют собой упругие конденсаторы, которые заряжаются электричеством в процессе работы, то материал, используемый в качестве диэлектрика, должен быть изоляционным, чтобы разделять разноименные

заряды на электродах конденсатора. Однако не существует абсолютно идеальных изоляторов в силу того, что из-за электронной или ионной проводимости может наблюдаться утечка заряда с поверхности электродов в виде тока утечки.

Поскольку одной из уникальных особенностей ДЭА является отсутствие потребления электроэнергии в заряженном состоянии, проводимость ДЭ должна быть максимально низкой. В основном ДЭ обладают значениями проводимости в районе 10^{-15} См/см. В особенности это важно с точки зрения срока службы и практического применения ДЭА, так как происходит значительный нагрев ДЭ из-за тепла, выделяемого током утечки. И если в однослойных актуаторах отвод тепла не так сложен, то в многослойных устройствах он достаточно затруднен.

С проводимостью связана диэлектрическая прочность E_{max} ДЭ, определяющаяся как максимальное электрическое поле, которое диэлектрик может выдержать до резкого увеличения проводимости. E_{max} определяет рабочий диапазон напряжений ДЭА. И если для сенсоров диэлектрическая прочность менее важна, так как устройство не работает в режиме высокого напряжения, то для ДЭА диэлектрическая прочность ограничивает максимально достижимую деформацию актуации.

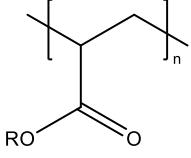
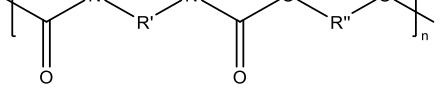
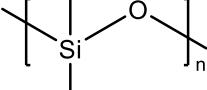
Диэлектрическая проницаемость ϵ ДЭ, безусловно, является одним из ключевых факторов, так как определяет емкость ДЭА, то есть способность электрического поля накапливать электрические заряды. Типичные значения диэлектрической проницаемости ДЭ варьируются от 3 для силиконов до 7 для полиуретанов [75]. Повышенная диэлектрическая проницаемость для ДЭА позволяет работать при более низких электрических полях, то есть при меньших рабочих напряжениях. Однако добиться высоких значений при сохранении остальных характеристик материала не так просто.

Поэтому выбор материала для мембранны ДЭА представляет собой основную задачу при создании актуаторов. От этого выбора напрямую зависят характеристики конечного устройства. К таким материалам выдвигается ряд требований: повышенные значения диэлектрической проницаемости, высокие значения электрической прочности, низкий модуль упругости, способность к

высоким деформациям, быстрый электрический отклик, устойчивость к циклическим нагрузкам.

В настоящее время используется огромное количество различных материалов ДЭ от коммерчески доступных до специально разработанных эластомеров [75], но в большинстве своем выделяют три вида материалов: полиакрилаты, полиуретаны и силиконы. Основные характеристики этих материалов приведены в Таблице 1.

Таблица 1 – Основные характеристики коммерчески доступных материалов ДЭ

Вид материала	Общая формула	Диэл.	Модуль	Диэл.
		проницаемость ϵ	Юнга Y	прочность E_{max}
		[-]	[МПа]	[В/мкм]
Полиакрилаты		3-6	0.05-3	200
Полиуретаны		6-7	1-17	130-220
Полисилоксаны		3	0.05-1.3	60-100

Пленки полиакрилатных эластомеров марки 3М VHB были одними из первых коммерчески доступных материалов изученных в качестве мембран ДЭА [80-94]. Точный состав пленок 3М VHB неизвестен. Эти мембранны обладают относительно высоким значением диэлектрической проницаемости $\epsilon = 3.21$ при 1 кГц, а также механической стабильностью, что позволило достичь высоких деформаций [85, 95]. Такие высокие деформационные значения (до 600 %) позволяют использовать пленки, толщиной 0.5 – 1 мм, предрастягивая их до требуемых размеров, чтобы работать при более низких рабочих напряжениях. Поскольку ассортимент адгезивных пленок 3М VHB велик, нельзя дать общее значение модуля упругости Y . В литературе опубликованы несколько значений

модуля упругости от 0.05 МПа (VHB 4905) [89], 0.2 МПа [96], 1-2 МПа [86] до 3 МПа (VHB 4910) [81]. Среди ограничений полиакрилатных пленок для ДЭА можно выделить высокие рабочие напряжения, до 100 В/мкм, большие вязкоупругие потери, остаточные деформации, относительно высокое значение температуры стеклования (- 40 °C). Кроме того, функционирование ДЭА на основе акрилатных мембран зависит от температуры, где область оптимальных температур лежит в достаточно узком диапазоне от 0 до + 20 °C, что существенно осложняет применение таких мембран при создании устройств [86].

Получение полиуретанов происходит результате реакции диизоцианатов с гидроксилсодержащими олигомерами, преимущественно полиэфирными. Полиуретановые эластомеры могут быть термопластичными с физическими сшивками или термореактивными с химическими сшивками. Химическая сшивка полиуретанов достигается путем использования три- и тетрафункциональных мономеров. Формирование физических сеток возможно благодаря водородным связям между уретановыми фрагментами, а также кристаллизации полиэфирных сегментов. Наличие таких физических сеток обеспечивает высокие прочностные характеристики и высокий модуль упругости данных полимеров, что осложняет их применение в ДЭА из-за необходимости использования высокого актуирующего напряжения.

Вместе с тем уретановая группа оказывает сильное влияние на диэлектрическую проницаемость. Так полиуретаны обладают ϵ' от 7 до 12 в зависимости от концентрации уретановых групп, что в значительной степени превышает другие наиболее используемые полимеры (полиакрилаты, полисилоксаны) [86]. Кроме того, полиуретаны легко перерабатываются в расплавленном состоянии, что позволяет изготавливать тонкие пленки до 50 мкм и частично компенсирует высокий модуль упругости этих материалов [97, 98]. Однако высокая полярность полиуретанов приводит к их повышенной гигроскопичности, а высокая проводимость вызывает значительные токи утечки при эксплуатации [95].

Наиболее перспективными материалами для ДЭА являются полисилоксаны, а именно ПДМС эластомеры. В отличие от полиакрилатов и полиуретанов ПДМС являются единственными полимерами с неорганической основной цепью. Они могут работать на высоких частотах с малыми потерями, обладают быстрым электрическим откликом [86]. Кроме того, ПДМС способны к умеренным растяжениям, а модуль упругости и механическую прочность можно регулировать плотностью шивки. ПДМС характеризуются широким интервалом рабочих температур, биологической инертностью и демонстрируют высокую химическую стабильность к УФ-излучению, озону, нагреву и т.д. Эти свойства определяют интерес к использованию полисилоксанов в качестве электромеханических приводов, датчиков силы и другой гибкой электроники. Основной проблемой ПДМС является низкая диэлектрическая проницаемость в диапазоне $\epsilon' = 2.7 \div 3.2$, что требует высоких рабочих напряжений, 100 В/мкм и выше, для обеспечения работы устройств на их основе [99]. Тем не менее полидиметилсилоксаны – единственные продукты для ДЭА, которые заняли свою нишу на коммерческом рынке. Компанией Wacker Chemie AG выпускается ряд полимерных пленок Elastosil®Film 2030, толщиной от 20 до 400 мкм. Основные характеристики приведены в Таблице 2 [100]. Тонкие пленки Elastosil®Film используются в данной работе в качестве эталонного материала.

Таблица 2 – Основные характеристики пленок Elastosil®Film

	ϵ' [-]	E_{max} [В/мкм]	ρ [$\Omega \cdot \text{см}$]	ϵ [%]	σ [Н/мм ²]
Elastosil®Film	2.8	80-100	10^{14}	450	6.0

Созданию ДЭА на основе силиконов, а также решению возникающих при этом проблем посвящено большое количество обзорной литературы [101-104].

Современный уровень развития химии силиконов обуславливает большое многообразие исследований по модификации ПДМС и получению композитов с необходимыми характеристиками для ДЭА [105-107]. Например, большим направлением является введение дисперсных наполнителей в ПДМС.

Другое направление - получение композитов на основе химически модифицированного полярными группами ПДМС, или сшивающего агента. А также альтернативные подходы к усилению эластомерных композитов на основе ПДМС.

1.2.2. Химическая модификация ПДМС и эластомеров на его основе полярными группами

Модификация ПДМС полярными группами с высоким дипольным моментом приводит к увеличению диэлектрической проницаемости композита, а также делает возможным получение мембран толщиной до 100 мкм, что позволяет снизить значение электрического напряжения, необходимого для их актуации. Увеличение диэлектрической проницаемости в процессе модификации полисилоксана происходит за счет ковалентного связывания дипольных молекул с основной цепью полисилоксана. Преимуществами данного метода является отсутствие проблем с совместимостью компонентов в смеси, а также отсутствие диффузии и агломерации полярных групп в матрице. Получение ПДМС-композитов с полярными группами осуществляют путем предварительной модификации одного из компонентов – каучука или сшивающего агента с последующим отверждением, что позволяет контролировать свойства композита на молекулярном уровне [17-20, 25, 108-111]. Также возможно осуществлять прививку полярных модификаторов к компонентам композиции непосредственно при ее отверждении [25, 96].

Значительная часть исследований по силоксановым ДЭА посвящена химической модификации самого ПДМС и компонентов композиций полярными группами (алкилтиольными [18, 108], фторалкильными [112, 113], хлоралкил- или арильными [109, 110, 113], тиоацетильными [19, 20], нитрильными [17, 19, 25, 96, 111, 114-116], нитроалкильными [19], нитроарильными [27, 117, 118], сульфонильными [119], азобензольными [120], другими группами [19, 20, 121]) и исследованию их влияния на диэлектрические и механические характеристики модифицированного ПДМС и ПДМС-композитов, а также получению устройств на основе этих материалов и регистрации их рабочих характеристик.

Одна из основных проблем химической модификации ПДМС полярными группами заключается в том, что в зависимости от их строения, количества и длины спейсера между основной цепью и полярной группой наряду с увеличением диэлектрической проницаемости снижается гибкость основной цепи и, как следствие, повышается температура стеклования и снижаются упругие деформации, что, в конечном счете, сужает диапазон рабочих температур и уменьшает деформацию ДЭА.

В основном используются две реакции получения функциональных ПДМС – реакция гидросилилирование и гидротиолирование.

Реакция гидросилилирования является сложным многостадийным процессом, заключающимся во взаимодействии соединений, содержащих $\equiv\text{Si}-\text{H}$ – группы, и соединений, содержащих ненасыщенные алифатические радикалы [122], который в ряде случаев осложнен побочными процессами.

Гидросилилирование силоксанов происходит с образованием α - и β - присоединения, то есть протекает по правилу или против правила Марковникова (правило Фармера) [122] (Рисунок 8)

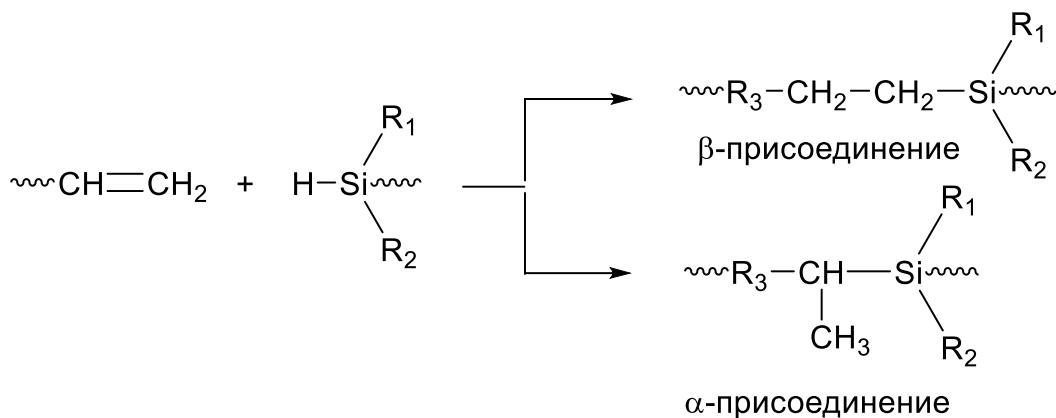


Рисунок 8 – Схема реакции гидросилилирования

На ход реакции наряду с общими факторами, такими как температура, концентрация реагирующих веществ, продолжительность реакции, природа растворителя и т.д. оказывает влияние тип применяемого катализатора. Наиболее часто используемыми катализаторами реакции гидросилилирования являются соединения платины [123, 124].

Модификация гидридсодержащего ПДМС аллилцианидом по реакции гидросилилирования характеризуется неполной конверсией достаточно лабильных даже при хранении гидридных групп, что может приводить к образованию поперечных связей и неконтролируемой сшивке образующихся продуктов (Рисунок 9) [115, 116].

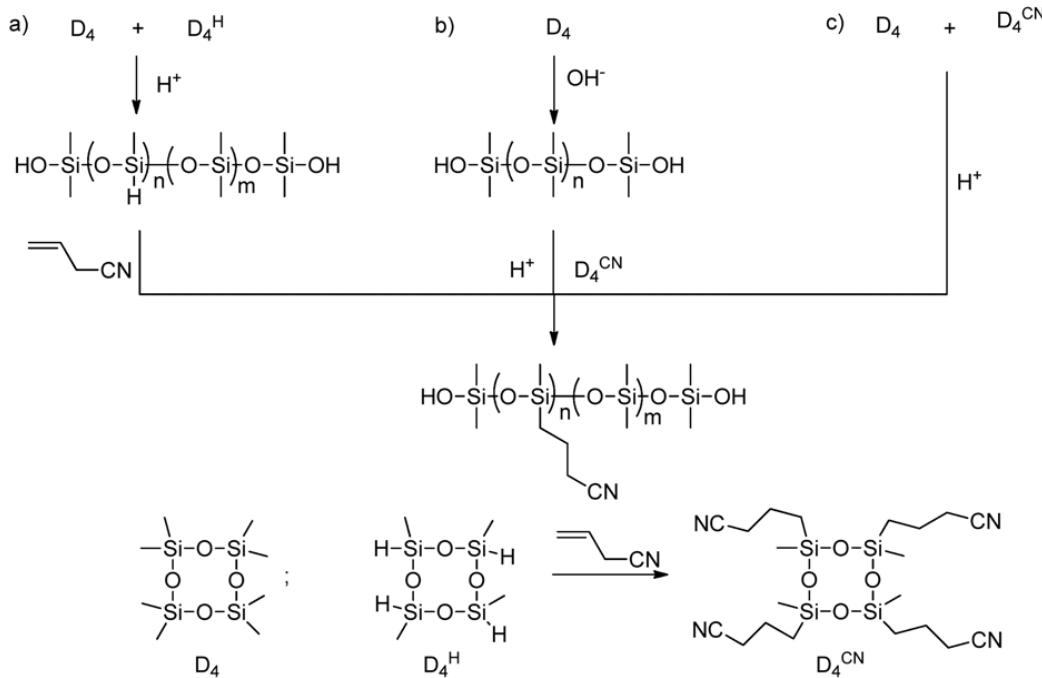


Рисунок 9 - Синтез цианопропил-модифицированных полисилоксанов [116]

В то же время, селективный гидролиз оставшихся гидридсilyльных групп и отверждение получившихся продуктов в смеси с немодифицированным ПДМС, содержащим концевые гидроксильные группы, по конденсационному механизму в присутствии тетраэтоксисилана в качестве сшивающего агента и дибутилдилаура та олова в качестве катализатора, привели к образованию композитов с повышенной диэлектрической проницаемостью [115]. При этом диэлектрическая проницаемость композитов по сравнению с диэлектрической проницаемостью чистого полярного ПДМС на примере полимера, содержащего 89 мол. % γ -цианопропил(метил)силоксановых звеньев, снижается фактически пропорционально его концентрации в композите с $\epsilon' = 15.9$ до $\epsilon' = 4.9$ (33.3 мас. % полярного ПДМС в композите). Но даже в этом случае максимальная деформация ДЭА при актуации увеличивается в 1.5 раза по сравнению с немодифицированным ПДМС (1.7 % и 0.6 %, соответственно). Введение в структуру ПДМС смеси

цианопропильных и гексильных групп (10 и 79 мол. %) при той же концентрации полярного ПДМС в композите приводит к увеличению деформации до 5.6 %.

Реализация другого способа модификации ПДМС цианопропильными группами, заключающегося в предварительной модификации тетрагидротетраметилциклотрасилоксана аллилцианидом по реакции гидросилирования с последующей сополимеризацией полученного цикла с октаметилциклотрасилоксаном или его катализитической перегруппировкой α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксаном, позволила контролируемо получать ПДМС, содержащий заданное число цианопропилметилсилильных звеньев, и тем самым решить проблему неполной конверсии гидросиильных групп при модификации готовой функциональной матрицы [115].

Реакция тиол-ен присоединения заключается в гидридном присоединении меркаптогруппы к ненасыщенной связи (Рисунок 10) [125, 126].

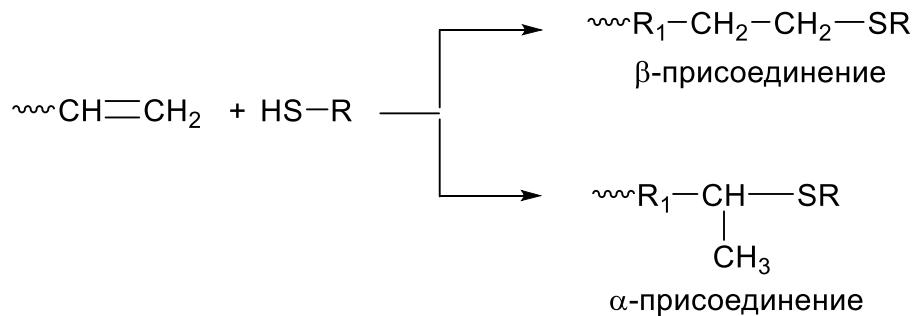


Рисунок 10 – Схема реакции гидротиолирования

Гидротиолирование может проходить по двум механизмам – радикальному или ионному [127-129].

При присоединении монофункциональных тиолов к полиненасыщенным соединениям процесс проходит через те же ключевые стадии, что и стандартные радикальные реакции. Обрыв цепи может происходить в результате рекомбинации различных радикалов, находящихся в реакционной среде в данный момент. Радикально инициированное гидротиолирование может осуществляться как с использованием термо- или фотоактивных катализаторов, так и без них. [129]

Проведенное в 2021 году систематическое исследование влияния широкого ряда полярных групп (Рисунок 11) на взаимосвязь структура-свойства позволило

определить наиболее перспективные полярные группы для модификации с использованием тиол-ен химии [20]. Ряд винил-содержащих ПДМС с требуемыми молекулярно-массовыми характеристиками и заданным числом винильных групп был получен полимеризацией с раскрытием цикла и по реакции гидротиолирования осуществлена прививка полярных групп (Рисунок 11).

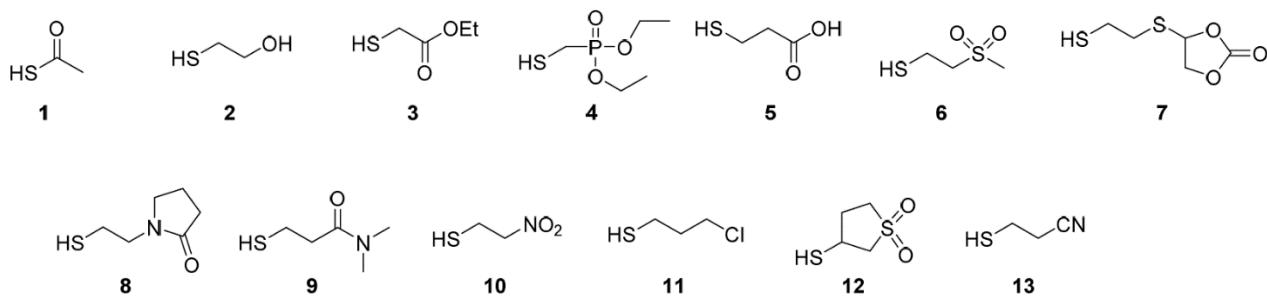


Рисунок 11 – Ряд полярных групп, привитых по реакции тиолирования к полидиметилсилоксану

Корреляционные зависимости диэлектрической проницаемости полученных полимеров от температуры стеклования и проводимости (Рисунок 12) позволили установить, что наиболее перспективными для применения в качестве диэлектрических эластомеров являются ПДМС, модифицированные метилсульфонильными (нумерация по Рисунку 12, зависимость 6), 2-оксопирролидинильными (8), N,N-диметилпропиламидными (9) и цианопропильными (13) группами. Данные эластомеры демонстрируют наилучшие значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon' = 7-8$ при 20 мол. % содержании силоксановых звеньев с полярными группами, $\epsilon' = 20-22$ при 100 мол. %) при умеренном росте температуры стеклования, которая остается в отрицательном диапазоне (до -20°C в случае (6), в диапазоне от -40 до -50°C для (8, 9, 13)), и незначительным изменением проводимости (в пределах одного порядка).

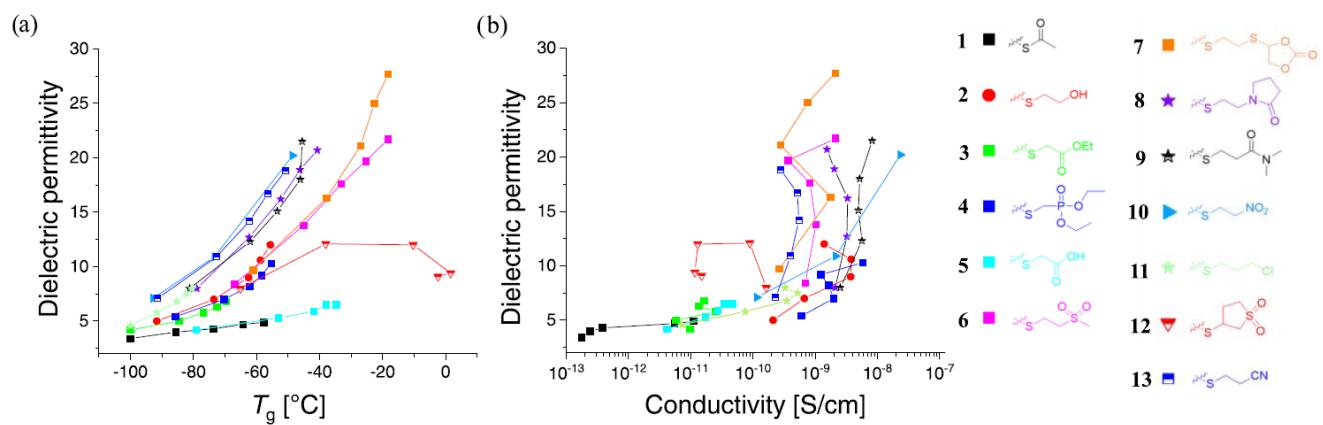


Рисунок 12 – Диэлектрическая проницаемость при 10 кГц и 20 °С в зависимости от температуры стеклования (а) и проводимости (б) для полимеров, модифицированных полярными группами (1-13) [20]

В работе [130] авторы продемонстрировали возможность получения функциональных кремнийорганических соединений реакцией некаталитического гидротиолирования различными по природе тиолами, имеющих в своей структуре олефиновую (винил- и аллил-) и гидридную функциональную группу у атома кремния с сохранением последней (Рисунок 13). Было показано, что предложенный подход применим к широкому спектру тиолов, включая соединения с кислотными фрагментами, хлорорганическими заместителями и алcoxисилильными группами.

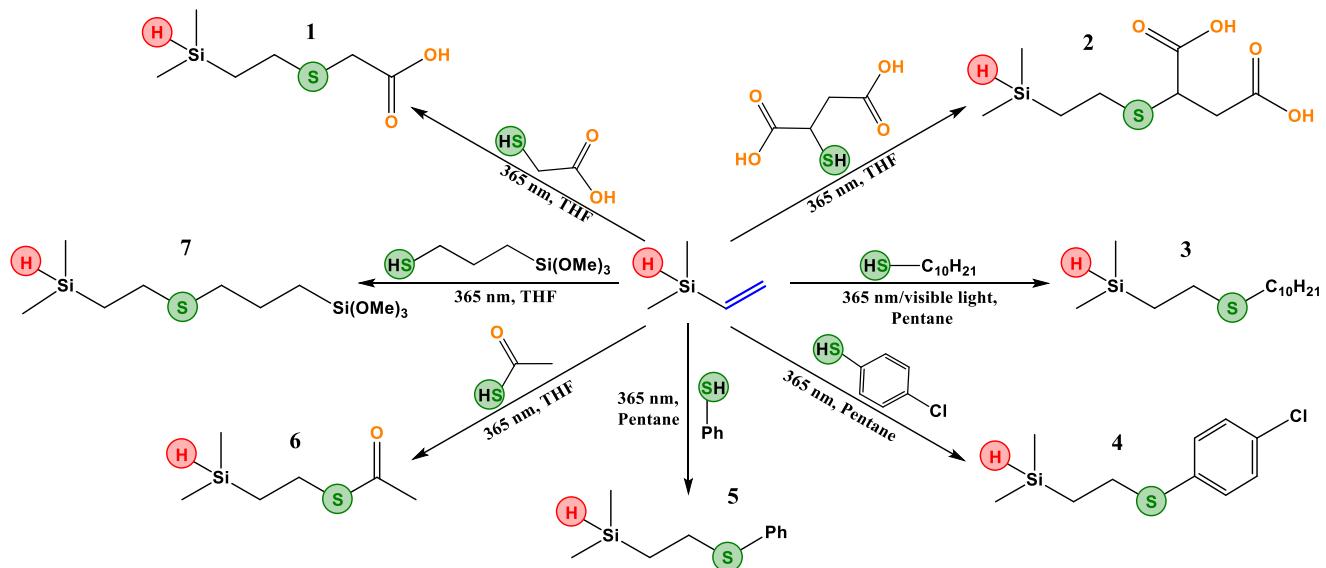


Рисунок 13 – Получение функциональных кремнийорганических соединений [130]

Как альтернативу гидросилилированию в модификации ПДМС авторы проводили гидротиолирование винилсодержащей матрицы

3-меркаптопропионитрилом, которая, в отличие от гидросилирирования, проходит с полной конверсией винильных групп независимо от концентрации нитрильных полярных групп [17]. Сравнение ПДМС-композитов, полученных предварительной модификацией полидиметилсилоксана 3-меркаптопропионитрилом и одновременной модификацией и отверждением композитов в присутствии сшивающего агента 2,2'-(этилендиокси)диэтантиола, [17, 25, 96] продемонстрировало, во-первых, сопоставимый с другими работами [111, 115, 116] диапазон значений диэлектрической проницаемости для самих материалов (от $\epsilon' = 4.7$ до $\epsilon' = 18$), а во-вторых, позволило выявить материал с сопоставимым значением диэлектрической проницаемости ($\epsilon' = 10.1$ при 10 кГц), модулем упругости (120-140 кПа при 100 % деформации) и относительной деформацией 260 % [96]. Актуаторы, изготовленные на основе данного композита, демонстрировали поперечную деформацию 17.4 % при напряжении электрического поля 10 В/мкм, что в 25 раз меньше, чем для актуаторов из ПДМС-композита на основе двухкомпонентного состава Elastosil RT745 "S" A/B. Кроме того, было показано, что такие приводы обладают способностью к самовосстановлению.

Другой вариант формирования ПДМС-композита заключается в получении ПДМС, предварительно модифицированного 3-меркаптопропионитрилом с использованием 2,2'-(этилендиокси)диэтантиола и тетракис(3-меркапто-пропионат)а пентаэритрита в качестве сшивающих агентов получены эластомерные пленки, характеризующиеся высоким значением диэлектрической проницаемости $\epsilon = 18$ и регулируемым модулем упругости (от 350 до 790 кПа) [17]. Эластомерная пленка, полученная с использованием 2,2'-(этилендиокси)диэтантиола в качестве сшивающего агента, характеризуется стабильной работой на протяжении 50 тыс. циклов и поперечной деформацией 13 % при 13 В/мкм. Использование тетракис(3-меркапто-пропионат) пентаэритрита в качестве сшивающего агента привело к формированию пленки, способной развивать большие внеплоскостные деформации при 41 В/мкм и характеризующейся рекордным значением электрической прочности 100 В/мкм. С

использованием такого подхода получены пленки толщиной до 20 мкм и впервые продемонстрированы приводы, работающие при рекордно низком напряжении - 200 В.

Тиоацетокси-группы, введенные в полисилоксановую матрицу путем гидротиолирования, незначительно повышают диэлектрическую проницаемость до $\epsilon' = 4.7$, зато такие материалы имеют повышенную чувствительность к электрическому полю по сравнению с немодифицированными ПДМС-эластомерами и демонстрируют деформацию 12.8 % при поле 21.5 В/мкм [19].

Другим способом модификации ПДМС эластомеров полярными группами является их прививка к сшивающему агенту [20, 113, 121, 131]. Известно, что модификация ПДМС с концевыми гидроксильными группами н-меркаптоалканами с различной длиной цепи от C_2 до C_{12} и их отверждение полиметил(гидро)силоксаном в присутствии дибутилдилауруата олова способствует увеличению диэлектрической проницаемости пленок до $\epsilon' = 5.4 - 5.2$ для C_2-C_3 , а дальнейшее увеличение длины заместителя приводит к снижению диэлектрической проницаемости до $\epsilon' = 3.7$ для C_8 [108]. Аналогичная зависимость наблюдается и для проводимости. Модуль упругости таких материалов увеличивается с увеличением длины алкильного заместителя от 70 до 160 кПа при 10 % деформации в ряду $C_2 - C_8$, а деформация на разрыв уменьшается со 150 до 50 %. Использование в этом случае 2-цианоэтилтриэтилоксисилана в качестве альтернативного сшивающего агента для ПДМС, модифицированного этантиолом, способствует увеличению диэлектрической проницаемости до $\epsilon' = 7$, модуля упругости до 200-250 кПа при 10 % деформации, прочности с 0.1 кПа до 800 кПа. Такой материал характеризуется 10 – 12 % максимальной актуацией и электрической прочностью 17–19 В/мкм.

Добавление *N*-аллил-*N*-метил-*p*-нитроанилина [117] при аддитивном отверждении коммерчески доступных силоксановых композиций Sylgard 184 и Elastosil RT 625 приводит к формированию пленок, характеризующихся увеличением диэлектрической проницаемости и снижением модуля упругости при увеличении содержания полярных фрагментов в композициях [119]. При

максимальном (10.7 мас. %) содержании полярных фрагментов диэлектрическая проницаемость композитов составляет $\epsilon' = 5.6/6.1$ независимо от марки силоксановой композиции, модуль упругости – 850 и 142 кПа, соответственно. Для Elastosil RT 625 введение нитроанилиновых фрагментов способствует снижению напряженности электрического поля, необходимого для деформации, с 10 до 6.5 В/мкм для 1 % деформации, а для Sylgard 184 приводит к увеличению максимальной актуации при приложении одного и того же поля с 0.1 до 0.3 % при 10 В/мкм.

Переэтерификация п-хлорфенилэтиловым спиртом одной этокси-группы в тетраэтоксисилане, используемым в качестве сшивающего агента при отверждении α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксана в присутствии дибутилдилаурата олова, приводит к получению композитов, диэлектрическая проницаемость которых повышается до $\epsilon' = 4.29$ для 15 мас. % содержания модификатора при сохранении на прежнем уровне диэлектрических потерь и проводимости, увеличении модуля упругости на 100 кПа и электрической прочности на 10-20 В/мкм в зависимости от содержания модификатора [110]. Максимальная деформация композита при приложении электрического поля составляет 9.97 % при 57.5 В/мкм для композита с 15 мас. % модификатора, что в 2.6 раз больше, чем для немодифицированного композита (3.89 % при 48.2 В/мкм).

Сопоставление рабочих характеристик устройств на основе материалов, модифицированных той или иной полярной группой, позволяет сделать вывод о том, что модификация ПДМС предпочтительнее прививки к сшивающему агенту или модификатору композиции. В то же время последний подход имеет свои перспективы, так как позволяет получать диэлектрические материалы с улучшенными диэлектрическими и механическими характеристиками на основе коммерчески доступных силиконовых композиций.

Таким образом, химическая модификация ПДМС и композитов на его основе полярными группами является эффективным методом, позволяющим регулировать диэлектрические и механические характеристики композитов и получать тонкие пленки (≤ 100 мкм). Однако стоит отметить, что несмотря на большое количество

исследований в этой области, потенциал ПДМС не исчерпан. Об этом свидетельствует, в частности тот факт, что в настоящее время отсутствуют коммерчески доступные ПДМС пленки для применений в ДЭА.

1.2.3. ПДМС-композиты с дисперсными наполнителями

Получение и модификация эластомерных материалов с контролируемой молекулярной структурой, а также заданными механическими свойствами представляет собой одну из ключевых задач современного материаловедения. Полисилоксаны как таковые обладают достаточно низкими механическими свойствами [132], что существенно ограничивает область их практического применения. Для улучшения механических свойств в полидиметилсилоксаны, как правило, добавляют армирующие наполнители. Чаще всего это пирогенный диоксида кремния (SiO_2), диоксид титана (TiO_2) и диоксид циркония (ZrO_2). Однако частицы наполнителя склонны образовывать крупные агрегаты, что приводит к неоднородному распределению наполнителя и непредсказуемым физико-механическим свойствам материала. Улучшение сшивания матрицы с частицами кремнеземного наполнителя может быть достигнуто за счет использования сополимеров MQ [70, 133].

Одной из ранних работ, посвященных введению наполнителей с высокой диэлектрической проницаемостью, была работа [134], где авторы вводили диоксид титана TiO_2 , титанат бария BaTiO_3 и ниобат свинца магния—титанат свинца $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}$. Было исследовано влияние концентрации наполнителей на диэлектрические и механические характеристики композита на основе Elastosil RH601 A/B при частоте 1 Гц.

Закономерно, что с увеличением концентрации наполнителей увеличивался как модуль упругости, так и диэлектрическая проницаемость композитов. Однако это влияние ощутимо только при высоких степенях наполнения, от 30 до 70 мас. %, при этом тип наполнителя не оказывает существенного влияния на характеристики.

Результаты испытаний композитов, полученных из коммерчески доступного Silpuran 6000/10 с частицами TiO_2 размером 20 мкм, предварительно функционализированных низкомолекулярным ПДМС, показали увеличение

линейной деформации материала для 5 и 10 мас. % наполнения при приложенном электрическом поле 80 В/мкм. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя происходит уменьшение деформации из-за увеличения модуля упругости [135]. Важно отметить, что наблюдается практически неизменное значение тангенса угла потерь до 30 мас. % наполнения по сравнению с чистым ПДМС, указывающее на отсутствие влияния частиц TiO_2 на вязкоупругие свойства материала. Наполнение ПДМС-композитов TiO_2 до 12 мас. % не оказывает влияния на напряжение пробоя [136, 137].

Введение до 10 мас. % наночастиц BaTiO_3 размером 100 нм в ПДМС приводит к увеличению модуля упругости [138]. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя способствует агломерации частиц в композите и соответственно, к уменьшению модуля упругости. Наполнение полисилоксановой матрицы частицами BaTiO_3 размером 1 мкм приводит к увеличению диэлектрической проницаемости композита до 6, тем не менее эффект достигается только при высоком наполнении (50 мас. %) [139]. При этом на низких частотах увеличивается тангенс угла диэлектрических потерь. Максимальная деформация композитов, достигаемая ДЭА при приложении электрического поля 46 В/мкм, составляет 57 % и характерна для композита с 20 мас. % наполнением. Дальнейшее увеличение степени наполнения приводит к уменьшению деформации, что авторы также связывают с агрегацией частиц.

Необходимость высокой степени наполнения полимерной матрицы частицами BaTiO_3 хорошо согласуется с данными, полученными при наполнении других полимеров [140, 141]. Однако увеличение диэлектрической проницаемости в данном случае не позволяет уменьшить напряжение актуации, в том числе из-за снижения электрической прочности.

Введение полярных жидкостей позволяет регулировать диэлектрические и механические свойства композитов. В работах [142, 143] в качестве полярной жидкости использовали глицерин. Введение 37 мас. % глицерина в *Sylgard 184* позволило достичь для композита увеличения ϵ' до 12, в то же время проводимость оставалась достаточно низкой – 10^{-13} См/см, а модуль упругости снижался до 0.3

МПа. Такие материалы перспективны для ДЭА, однако электромеханические исследования проведены не были, что не позволяет оценить механическую стабильность композиций.

Добавление 20 об. % ионной жидкости – бис(трифторметилсульфонил)имида 1-этил-3-метилимидазолия в матрицу Sylgard 184 [144] приводит к повышению диэлектрической проницаемости до $\epsilon = 7$ и снижению модуля упругости до 10 кПа. Электрическая прочность таких композитов падает до 15 В/мкм. Увеличение линейной деформации композита составляет 6.5 % при номинальных электрических полях всего 4 В/мкм.

Другим распространенным методом повышения диэлектрической проницаемости является введение в матрицу проводящих углеродных наполнителей: технический углерод, графен, оксид графена, углеродных нанотрубок (УНТ). Ограничением использования углеродных наполнителей является порог перколяции. Введение УНТ в ПДМС в концентрациях до 1–5 мас. % позволяет увеличить диэлектрическую проницаемость при сохранении или даже снижении значения Y , но при этом существенно снижается электрическая прочность композитов по сравнению с исходным ПДМС [145-148].

Введение в ПДМС-композит ковалентно-связанных титанатов меди и кальция ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) с карбоксилсодержащими многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) приводит к увеличению ϵ' до рекордных значений 2133 при 1 кГц с сохранением низких диэлектрических потерь, которые составляют всего 0.19 (Рисунок 14) [149]. Предел прочности при растяжении таких композитов приближается к 1.12 МПа, а Y увеличивается до 1.16 МПа.

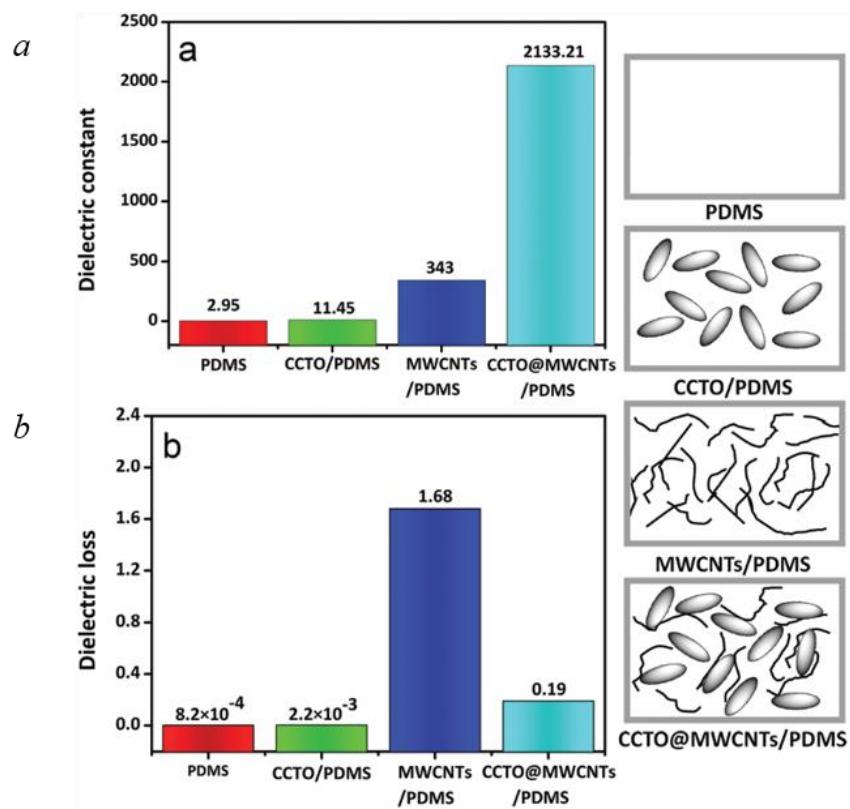


Рисунок 14 – Сравнение (а) диэлектрической проницаемости и (б) диэлектрических потерь при 1 кГц образцов ПДМС; $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /ПДМС (10 об. %); МУНТ/ПДМС (2 об. %) и $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ @МУНТ/ПДМС (10 об. % @ 3 об. %) [149]

Авторами [150] путем последовательного нанесения проводящих слоев (смесь ПДМС/МУНТ Nanocyl NC7000) и изолирующих слоев (Ecoflex 00-30) были получены многослойные композиты, общей толщины 200 мкм (Рисунок 15). Было обнаружено, что с увеличением содержания углеродных нанаотрубок в слое ПДМС/МУНТ от 0.5 мас. % до 0.75 мас. % резко увеличивается ϵ' и для 1 мас. % она составляет 22. При этом отмечается 2-х кратное увеличение модуля упругости композита по сравнению с исходным ПДМС с 0.08 до 0.15 МПа и в 5.5 раз возрастает электромеханическая чувствительность. Многослойный актуатор продемонстрировал 8-кратное увеличение площади без предварительного растяжения при приложении поля 8 В/мкм по сравнению с исходным ПДМС. Циклическая стабильность многослойного устройства была изучена при электрическом поле 12.5 В/мкм, актуатор показал стабильную работу в течение 100 циклов (деформация составила 20.3 %).

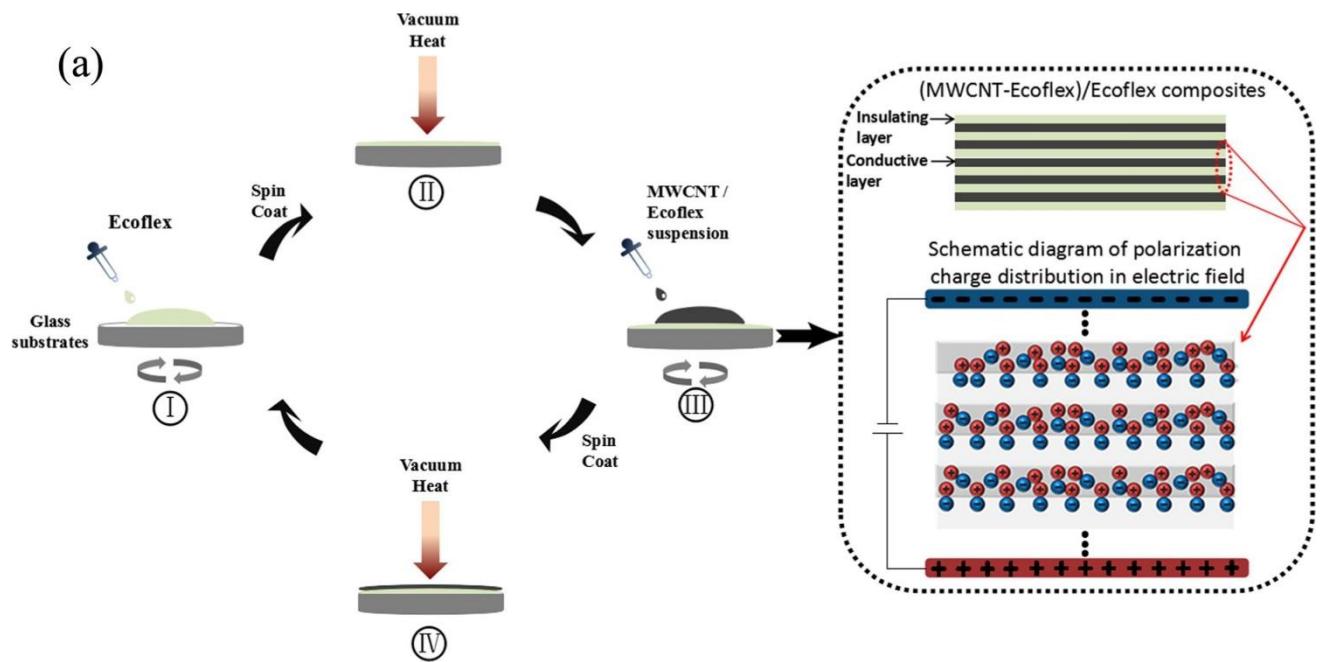


Рисунок 15 – Схема получения многослойных эластомерных композитов [150]

В работе [151] исследовали диэлектрические и механические свойства композитов на основе ПДМС и функционализированных графеновых листов (ФГЛ), полученных термическим восстановлением оксида графена. Было обнаружено, что при 2 мас. % содержании ФГЛ диэлектрическая проницаемость увеличилась в 10 раз по сравнению с ненаполненным ПДМС, при этом сохранились низкие диэлектрические потери и хорошие механические свойства.

Введение гибридных частиц диоксида кремния с оксидом графена ($\text{GO}@\text{SiO}_2$) в ПДМС [152] позволило одновременно увеличить диэлектрическую проницаемость с $\epsilon' = 3.2$ для ПДМС до $\epsilon = 13.3$ для композиции при 1 кГц и улучшить механические свойства. При этом диэлектрические потери композитов остаются достаточно низкими (<0.2 при 1 кГц). Повышение диэлектрической проницаемости композита приводит к большей деформации при воздействии электрического поля (3.5 % при 10 В/мкм), чем для исходного ПДМС (0.58 % при 10 В/мкм), несмотря на одновременное увеличение модуля упругости.

Введение в ПДМС *Sylgard 186* частиц технического углерода, модифицированных моногидроксилсодержащим ПДМС [153] при 5.82 об. % наполнении приводит к увеличению модуля упругости и диэлектрической проницаемости до 2.76 МПа и $\epsilon' = 5.9$, соответственно. Введение

модифицированного технического углерода увеличивает электрическую прочность композита примерно в 2 раза по сравнению с немодифицированной мембраной (с 34.5 до 63 В/мкм). Актуированная низким электрическим полем, 7.14 В/мкм, мембрана демонстрирует 2.8-кратное увеличение площади по сравнению с чистым ПДМС.

В целом, введение дисперсных частиц позволяет увеличивать диэлектрическую проницаемость силоксановых эластомеров и электромеханическую чувствительность, однако все исследования проводятся на достаточно толстых образцах – от 500 мкм до 2 мм, что требует приложения высокого напряжения, > 1 кВ, и, тем самым, ограничивает их применение для создания искусственных мышц.

1.2.4. Альтернативные методы оптимизации свойств полисилоксановых диэлектрических эластомеров

Кроме введения дисперсных наполнителей и модификации ПДМС полярными группами, в литературе описаны и другие приемы, позволяющие регулировать диэлектрические и/или механические характеристики ДЭА.

Как было показано выше, получение силоксановых сополимеров с другими, перспективными для ДЭА полимерами, в частности полиуретанами и полиакрилатами, позволяет снизить напряжение, необходимое для работы актуатора и увеличения максимальной деформации [154-156]. Регулирование свойств путем введения других полимеров в силоксановую матрицу также представляется эффективным. Так, смешением ПДМС и сопряженного поли(3-гексилтиофен)а [157], обладающего хорошей поляризуемостью, были получены образцы композитов, диэлектрическая проницаемость которых увеличилась до $\epsilon' = 14$ при 10 Гц и содержании поли(3-гексилтиофен)а 1–6 мас. %. Увеличение диэлектрической проницаемости сопровождалось ростом диэлектрических потерь и проводимости на низких частотах, а также снижением модуля упругости с 95 до 69 кПа по сравнению с ненаполненным ПДМС. Наибольшую деформацию, 7.6 % при приложении электрического поля в 8 В/мкм, развивал образец, который содержал 1 мас. % поли(3-гексилтиофен)а.

Добавление пластификатора – фторированного силиконового масла – в ПДМС, содержащий трифторметилпропильные группы, способствует увеличению диэлектрической проницаемости до $\epsilon' = 6$ независимо от концентрации масла в композите, при этом прочность композиции, модуль упругости и электрическая прочность уменьшаются с увеличением содержания масла [131]. Для композита с 45 % концентрацией масла при приложении поля 14 В/мкм наблюдается максимальная деформация 7 %, что в 5 раз выше, чем для композита без добавления пластификатора. Однако использование пластификаторов ограничено, так как несвязанные с матрицей полимера молекулы могут мигрировать в процессе эксплуатации устройства, что отрицательно сказывается на долговечности актуаторов [158].

Использование концепции «жидкого наполнения» позволяет формировать композиты, наполненные металлоксидными частицами, путем введения исходных металлсодержащих реагентов, что позволяет получать нанокомпозиты с однородным распределением наполнителя в матрице из раствора [68, 69, 159, 160].

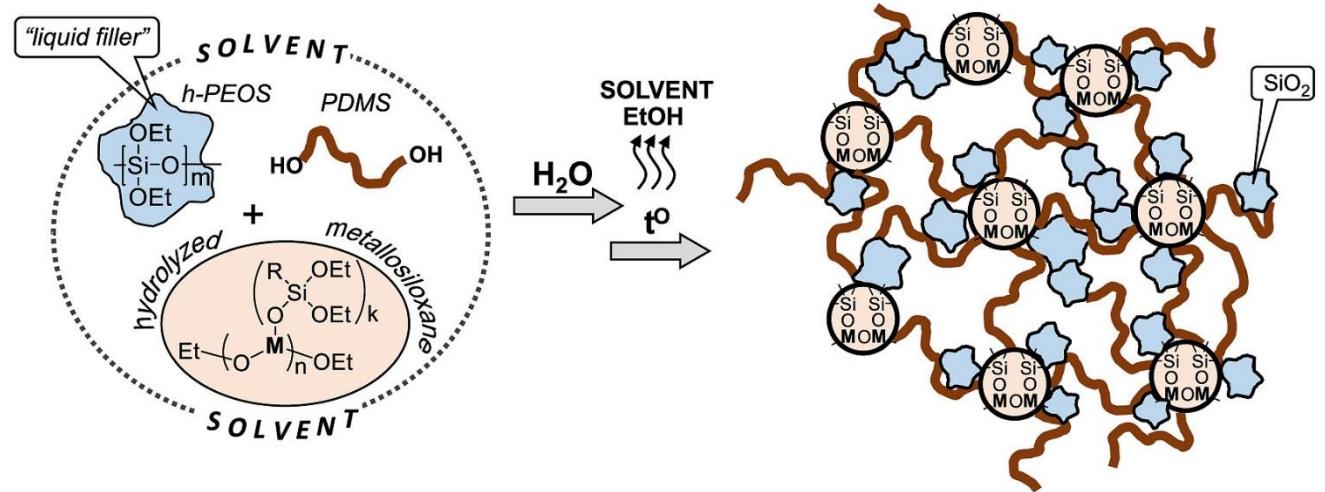


Рисунок 16 - Схема формирования композита с "жидким наполнением" [69]

В работе [66] предложен вариант получения ПДМС-эластомеров с использованием концепции жидкого наполнения, в соответствии с которой полиалкоксифункциональные металлоксилоксановые олигомеры выступают в качестве прекурсора металлоксидной компоненты, а полиэтоксисилоксан – в качестве кремнеземной составляющей. Был получен ряд высоконаполненных композитов и показано, что тип металла и органических заместителей у атома

кремния, а также концентрация кремнеземного прекурсора позволяют регулировать диэлектрическую проницаемость (до 5-10 при 1-10 Гц) и механические характеристики (прочность до 2-10 МПа и относительную деформацию на разрыв до 200 %).

Другой вариант регулирования механических и диэлектрических свойств силоксановых эластомеров путем формирования сеток водородных и ионных связей был предложен в работе [161], где на основе полиметилвинилсилоксана, модифицированного меркаптопропионовой кислотой (PMS-g-COOH), и ПДМС с концевыми аминогруппами был получен самовосстанавливающийся силоксановый материал (Рисунок 17).

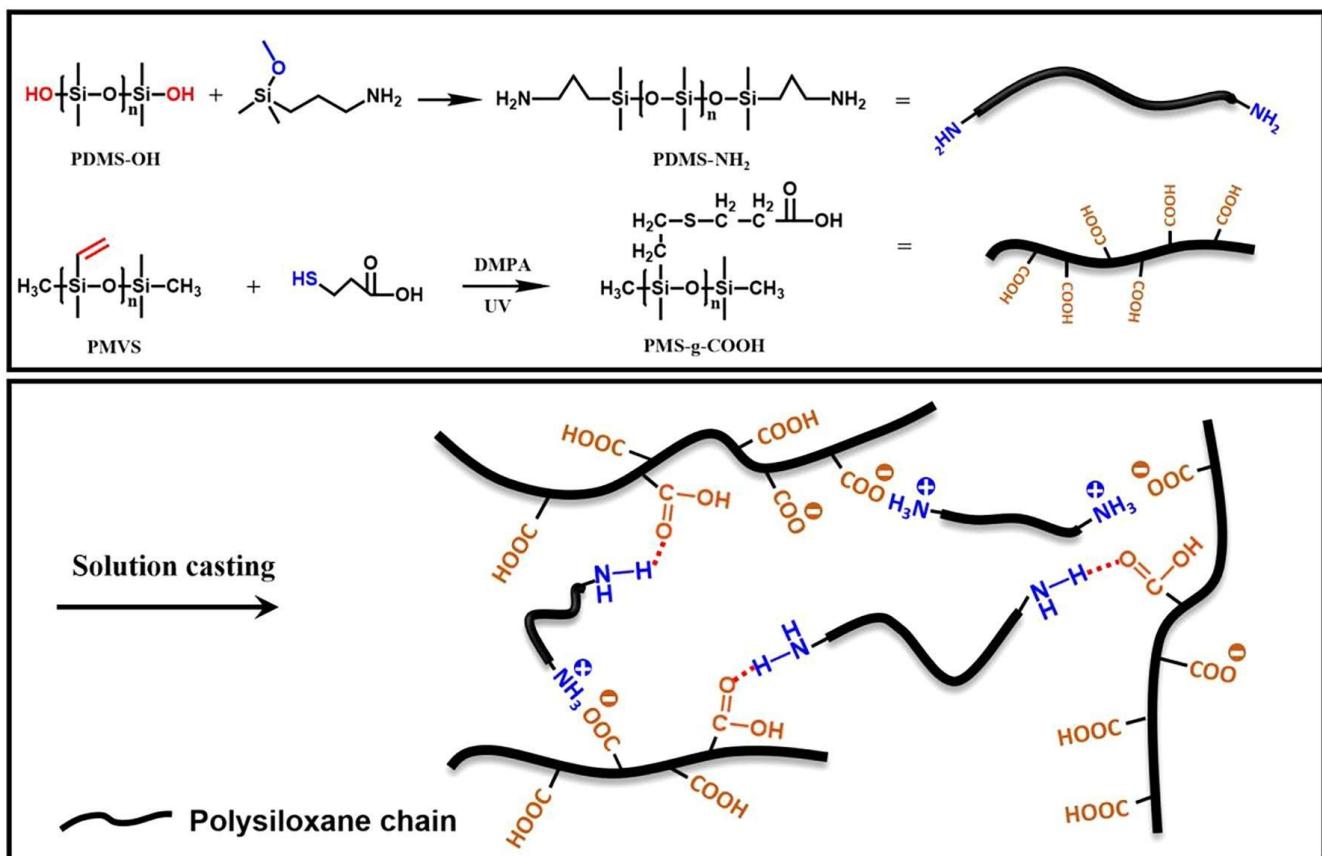


Рисунок 17 – Схема получения самовосстанавливающегося силоксанового материала [161]

Увеличение содержания PMS-g-COOH в таких эластомерах приводит к увеличению диэлектрической проницаемости с $\epsilon' = 4.1$ до $\epsilon' = 5.5$ при 1 кГц и уменьшению модуля упругости с 150 до 60 кПа, при этом деформация составляет 10.7 % при 15 В/мкм. Использование в качестве связывающего агента FeCl_3 вместо

ПДМС с концевыми аминогруппами способствует увеличению диэлектрической проницаемости до $\epsilon' = 13.2$ при 10 кГц и увеличению модуля упругости до 430 кПа для 10 % содержания соли [162]. На основе полученных эластомеров были изготовлены сенсоры растяжения.

В работе [163] реализован новый подход к формированию суперэластичных (2800 %) и сверхмягких (1.2 кПа) силиконовых эластомеров с использованием набора коммерчески доступных прекурсоров: телехеликовых винил- и гидридфункциональных ПДМС, полигидридфункциональных ПДМС и моновинилфункционального ПДМС и посредством двух химических процессов, катализируемых платиной: быстрого гидросилилирования (Рисунок 18а) и более медленного взаимодействия SiH-групп с водой и кислородом (Рисунок 18б) с образованием поперечных сшивок [163]. На Рисунке 18 представлены схемы одностадийного получения таких эластомеров.

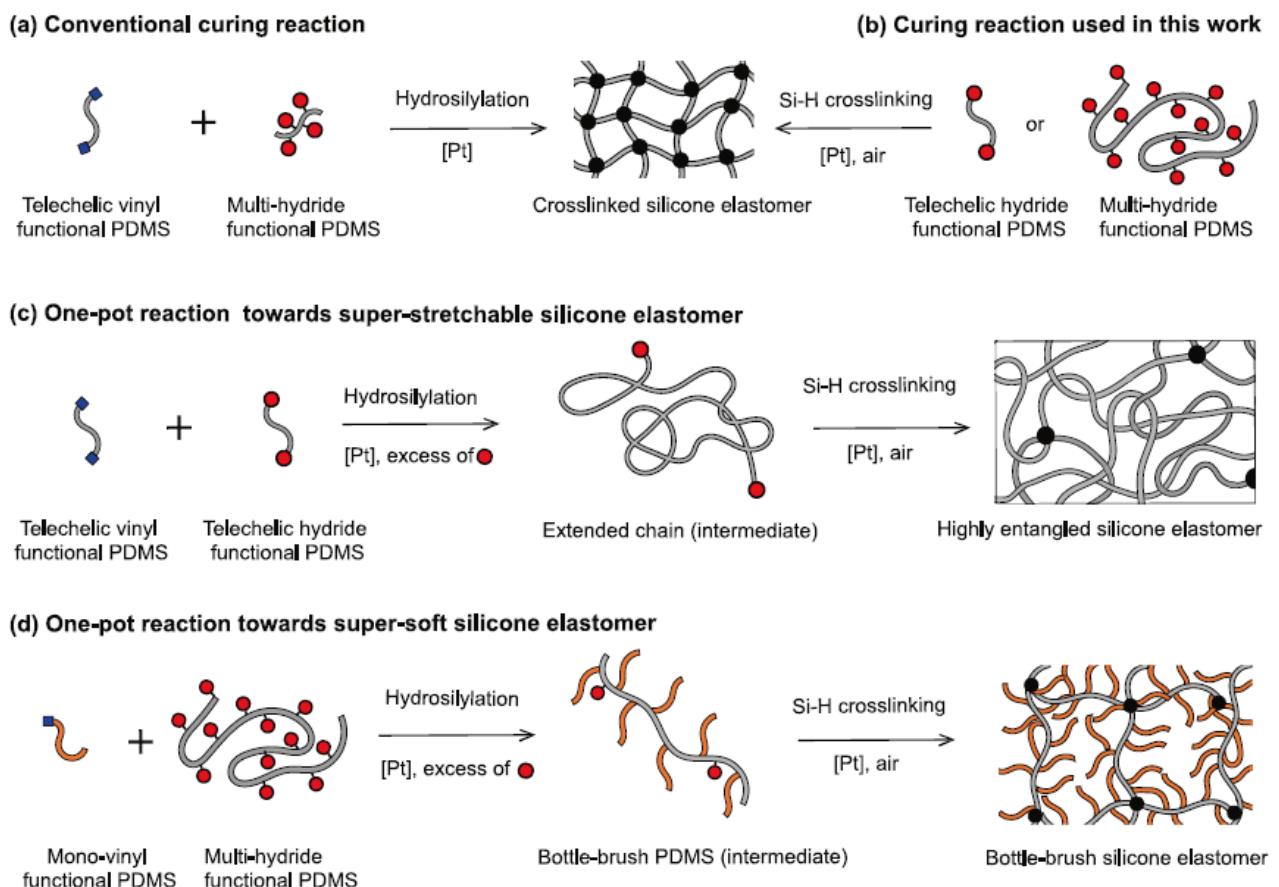


Рисунок 18 – Схемы формирования суперэластичных и сверхмягких силиконовых ПДМС [163]

Формирование суперэластичных эластомеров достигается путем создания сильно запутанных эластомеров с предварительно увеличенной молекулярной массой (длиной цепи) ПДМС гидросилилированием телехеликовых винил- и гидридсодержащих прекурсоров с последующим образованием поперечных связей на воздухе (Рисунок 18c). Предложенная методика позволила варыировать удлинение на разрыв от 1500 % до 2800 % путем изменения молекулярной массы линейных прекурсоров и молярного отношения SiH групп к винильным.

Для получения сверхмягких силиконовых эластомеров использовали подход, реализованный ранее на силоксанакрилатных системах [143, 144], заключающийся в предварительном формировании бутылочных щеток («bottle-brush») путем прививки монофункциональных ПДМС цепей к ПДМС, содержащему распределенные по цепи гидридсодержащие группы, с последующей сшивкой на воздухе по остаточным функциональным группам (Рисунок 18d). Изменение молярного соотношения реакционноспособных групп и длины боковых цепей позволило регулировать модуль сдвига образующихся материалов в пределах от 1.2 кПа до 7.4 кПа. Почти мгновенная способность к полному восстановлению формы после снятия деформации определяет их перспективность в качестве материала для создания исполнительных устройств, в том числе и ДЭА.

В недавних работах [28, 71] авторами были получены и исследованы механические свойства эластичных композиций на основе функционализированных жидких ПДМС каучуков и MQ-сополимеров с различным соотношением M и Q звеньев в составе (Рисунок 19).

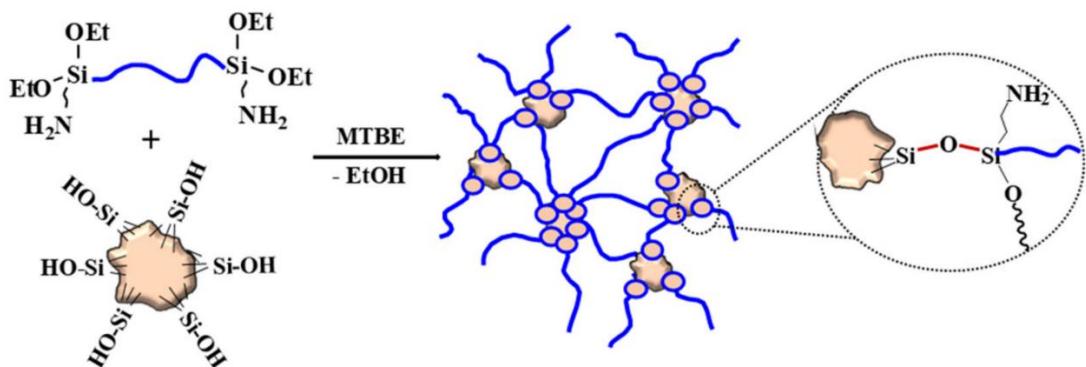


Рисунок 19 - Схема формирования композитов на основе жидких ПДМС каучуков и MQ-сополимеров [28]

Эти композиции, полученные поликонденсационным методом, обладают широкими комбинаторными возможностями по управлению параметрами формируемой полимерной сетки, так и по регулированию уровня межмолекулярных взаимодействий в ней [28]. Для получения новых ПДМС композиций авторы использовали коммерчески доступные ПДМС с концевыми гидроксильными группами, различающиеся по молекулярной массе, модифицированные 3-аминопропилдиэтоксисилильными группами по концам цепи. В качестве молекулярных наполнителей использовались метильные MQ смолы, различающиеся соотношением кремнеземных и trimetilsiliльных групп. В представленных композициях MQ сополимеры проявляют свою молекулярную природу, работая в качестве гомогенного сшивающего агента. Кроме того, они играют роль и активного наполнителя, существенно усиливая механические показатели вулканизатов, не уступая по эффективности аэросилам, но не требуя при этом гетерофазного смешения ингредиентов, а в блокированном варианте эффективны в качестве инертного наполнителя, слегка повышающего прочность композиции и относительное удлинение при разрыве [28].

Возможность гомогенного смешения на молекулярном уровне наполнителя и матрицы открывает новые перспективы с точки зрения управления свойствами ПДМС композитов в том числе и для ДЭА.

Таким образом, описанный выше широкий спектр работ по регулированию свойств силиконовых каучуков и композитов на их основе свидетельствует о перспективности использования силоксановых эластомеров в качестве мембран ДЭА. Наиболее эффективной представляется модификация свойств ПДМС полярными группами, которая позволяет получить мембранны ДЭА с диэлектрической проницаемостью $\epsilon' \approx 20$, модулем упругости до 100 кПа и ниже, работающие при низком напряжения актуации до 200 В. В то же время, развивающиеся в настоящее время подходы по управлению свойствами ПДМС-композитов обуславливают необходимость в дальнейшем исследовании этих материалов в качестве мембран для ДЭА и других практических применений.

1.3 Выводы из литературного обзора

Проведенный анализ литературных данных, показывает, что при большом разнообразии методов получения полисилоксанов, наиболее перспективным направлением в создании эластомерных композиций для ДЭА является использование концепции молекулярных ПДМС/МQ-композитов. Такой подход позволяет смешивать компоненты (матрицу и наполнитель) в гомогенных условиях на молекулярном уровне, что делает возможным формирование тонких пленок и регулирование их толщины, при этом позволяет контролировать и задавать параметры сетки, определяющие механические свойства, на молекулярном уровне.

Таким образом, развитие методов поликонденсации алкоксисиланов в активной среде позволяет эффективно регулировать структуру, состав и молекулярно-массовые характеристики компонентов ПДМС/МQ-композитов в одну стадию, не требуя дополнительных стадий каталитической перегруппировки или деполимеризации, что открывает широкие возможности для создания функциональных производных ПДМС и МQ-сополимеров и дальнейшей их модификации, обеспечивая тем самым регулирование свойств композитов на их основе на молекулярном уровне.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные реагенты

Растворители – тетрагидрофуран (ТГФ) (ЧДА, «Компонент-Реактив»), метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) (ХЧ, «Компонент-Реактив»), толуол (ХЧ, «Компонент-Реактив»), этилацетат (ХЧ, «Компонент-Реактив») - перед использованием сушили длительным кипячением и перегонкой над CaH_2 в токе аргона. Пиридин предварительно помещали над щелочью на сутки, затем перегоняли при пониженном давлении. Все растворители в дальнейшем хранили над молекулярными ситами 3 Å. Уксусную кислоту и метилен хлористый предварительно сушили длительным кипячением над P_2O_5 , а затем перегоняли. Триметилхлорсилан перегоняли в токе аргона непосредственно перед реакцией. Диметилдиэтоксисилан (98 %, «abcr GmbH»), метилвинилдиметоксисилан (98 %, «abcr GmbH»), тетраэтоксисилан (ЭКОС-1), 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксан (ЭКОС-1), гексаметилдисилоксан (ЭКОС-1) предварительно перегоняли при атмосферном давлении.

Ацетат калия (ООО ТД «ХИММЕД») предварительно сушили азеотропной отгонкой с толуолом.

Следующие коммерческие реагенты применяли без предварительной очистки: Синтетический каучук термостойкий (АО «КЗСК»), 1-бутантиол (98 %, «Acros organics»), 1-декантиол (96 %, «abcr GmbH»), тиоуксусная кислота (ТАА) (97 %, «abcr GmbH»), меркаптоуксусная кислота (МАА) (98 %, «Acros organics»), акрилонитрил (99 %, «MACLIN»), 3-аминопропилтриэтоксисилан (98 % «abcr GmbH»), гидросульфид натрия («Acros organics»), соляная кислота (ООО «НПП «ГАММА»), бензофенон (99 %, «Sigma Aldrich»), цикловая пудра (ООО ТД «ХИММЕД»), хлорид алюминия (99,999 %, ООО «Ланхит»), натрийборгидрид (98 %, «Scharlau»), трифенилфосфин ($\geq 99,5$ %, «Carl Roth GmbH»), N-бромсукцинимид (99 %, «Acros organics»), гидрид кальция (93 %, «Acros organics»), сульфат натрия (безводный, ООО «Компонент-реактив»), ацетил хлорид («Acros organics»), силикагель («Химмед», 0.04-0.063 мм), одностенные углеродные

нанотрубки со средним диаметром и длиной $1,6 \pm 0,4$ нм и 5 мкм соответственно (TUBALL™ OCSiAl), аминированный графен (Gr-NH₂) (Graphene Technology).

2.2 Методы исследования

В качестве источника ультрафиолетового излучения использовали УФ-лампу «Vusum» (70W) с длиной волны 365 нм.

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре «Bruker WP 250 SY» (250.13 МГц). Спектры ²⁹Si ЯМР α, ω -дигидроксиолигометилвинилсилоксанов регистрировали на спектрометре «Bruker Avance II 300» (с частотой 59.64 МГц). Образцы растворяли в CDCl₃, CD₃COOD, внутренний стандарт – CHCl₃ (δ = 7.25 м.д.), CH₃COOH (δ = 2.05 м.д.). Спектры ЯМР ²⁹Si M^{Vin}MQ-сополимеров регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 400 (Bruker, Эллтинген, Германия). Анализ M^{Vin}MQ-сополимеров проводили с помощью твердотельного датчика с вращением под магическим углом с частотой 8 кГц, с использованием кросс-поляризации и развязки по ¹H. Спектры обрабатывали на компьютере с использованием программы “MestReNova”.

Анализ методом ГПХ проводили на хроматографической системе, состоящей из насоса высокого давления «СТАЙЕР», серия 2 («Аквилон», Россия), рефрактометрического детектора «Smartline RI 2300» (KNAUER, Германия) (при использовании элюента – тетрагидрофурана) или рефрактометрического детектора «RIDK 102» (Чехия) (при использовании элюента – толуола) и термостата колонок «JETSTREAM 2 PLUS» («KNAUER», Германия). Температура термостатирования 40°C, элюент — ТГФ или толуол, скорость потока 1,0 мл/мин. Использовали колонку размером 300×7.8 мм, заполненную сорбентом Phenogel («Phenomenex», США). Размер частиц – 5 мкм, размер пор – 103Å и 104Å (паспортный диапазон разделения – до 75000D и до 500000D соответственно). Паспортный диапазон разделения 5—500000. Регистрация и обсчет данных проводили с помощью программы MultiChrom 4.7 (Беларусь).

Анализ исходных соединений методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС) проводили на газовом хромато-масс-спектрометре

Shimadzu GCMS-QP2020 с колонкой SH-RTx-5MS (30 м × 0,25 мм и.д. × 0,25 мкм), методом ионизации электронным ударом (EI) и одноквадрупольным детектором (положительные ионы).

ГЖХ-анализ проводили на хроматографе «Хроматэк Аналитик 5000» (Россия), детектор — катарометр, газ-носитель — гелий, колонки 2 м x 3 мм, неподвижная фаза SE-30 (5 %), нанесенная на Chromaton-H-AW. Регистрация и обсчет данных проводится с помощью программы «Хроматэк Аналитик» (Россия).

Методом ДСК образцы исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре «DSC-822e» (Mettler Toledo) при скорости нагревания 10 град/мин. Температуру стеклования определяли по середине ступени на ДСК-термограмме.

Термогравиметрические исследования проводили на приборе «DerivatographC» (МОМ, Венгрия) при скорости нагревания 5 град/мин на воздухе и в атмосфере аргона на образцах массой ~10 мг.

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре фирмы Bruker “Equinox 55/S”. Для измерений использовали жидкостные кюветы со стеклами из KBr, растворитель – CCl₄.

Препаративная хроматография для очистки веществ состояла из насоса высокого давления «Shimadzu» LC-20AT (Япония), рефрактометрического детектора RIDK-102 (Чехия) и препаративных колонок размером 300×21.2 мм, заполненных сорбентом Phenogel («Phenomenex», США), с размером частиц 10 мкм. В зависимости от молекулярных масс компонентов разделяемых смесей использовались колонки с размером пор 10³ Å, 10⁴ Å и 10⁵ Å. Элюент – ТГФ, комнатная температура, скорость потока 10 мл×мин⁻¹.

Рамановская спектроскопия проводилась с помощью рамановского микроскопа (inVia, Renishaw plc, Spectroscopy Product Division, Old Town, Wotton-Under-Edge, Gloucestershire, GL12 7DW, Великобритания) с 50-кратным объективом (Leica DM 2500 M, NA = 0.75, Leica Mikrosysteme Vertrieb GmbH Mikroskopie und Histologie, Ernst-Leitz-Strasse, 17–37, Wetzlar, 35578, Германия). Измерения проводились с использованием краевого фильтра, длина волны возбуждения составляла 633 нм, что обеспечивалось гелий-неоновым лазером

(RL633, Renishaw plc, Spectroscopy Product Division, Old Town, Wotton-Under-Edge, Gloucestershire, GL12 7DW, Великобритания) с максимальной мощностью 17 мВт. Время сбора данных и количество накоплений были скорректированы для максимального соотношения сигнал/шум при минимальной деградации образца. Все спектры образцов были измерены в нескольких точках, а затем усреднены для уменьшения влияния анизотропии на спектры комбинационного рассеяния (КР) и увеличения отношения одиночных сигналов к шуму. Фон из спектров КР был вычен методом кубической сплайн-интерполяции. Все спектры были разделены на количество накоплений и время сбора данных.

Элементный анализ проводили на приборе «Carlo Erba 1106» (Италия). Относительная погрешность определения содержания кремния, углерода и водорода не превышала 0,1 мас. %. Содержание кремния, углерода и водорода определяли сжиганием навески ($5 \cdot 10 \cdot 10^{-3}$ г) в атмосфере кислорода при температуре 950 °С.

Измерения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, проводимости, модуля и коэффициента потерь проводились с помощью анализатора импеданса «Novocontrol Alpha-A» (Installation Concept 40) и диэлектрической ячейки «ZGS Alpha Active Sample Cell» с золотыми дисковыми электродами диаметром 2-50 мм. Измерения проводились в диапазоне частот 10^2 – 10^4 Гц.

Для получения изображений поперечных срезов использовался универсальный настольный сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JCM-6000Plus (Jeol, Токио, Япония). Для получения изображений СЭМ были подготовлены два типа образцов: ДЭА без покрытия и с покрытием. Образцы помещали между двумя прямоугольными держателями образцов из полиэтилена (размером 10×10 мм²), которые устанавливали в микротом и разрезали бритвенным лезвием при температуре 20 °С. На поперечный срез напыляли тонкий слой золота с помощью устройства 29030SCTR Smart Coater (Jeol, Япония).

Характеристическую вязкость полимеров измеряли на капиллярном вискозиметре Уббелоде «Schott» № 531 01 (Германия) с диаметром капилляра 0.53

мм и № 537 10 (Германия) с диаметром капилляра 0.63 мм. Измерения осуществляли при 25°C с точностью калибровки температуры 0.1°C.

Для определения гидродинамических радиусов (R) и средневязкостных молекулярных масс (M_η) использовали метод универсальной калибровки [164]. Принцип этого метода заключается в следующем: если исследуемая макромолекула и молекула полистирола имеют одинаковое время удерживания (t_x) на хроматограмме, откалиброванной предварительно по полистирольным стандартам, то их гидродинамические радиусы также являются идентичными. После подтверждения, что образцы являются глобулярными объектами по значению характеристической вязкости, применяется уравнение Энштейна-Сима, которое связывает характеристическую вязкость $[\eta]$, молекулярную массу M_η и гидродинамический радиус R :

$$[\eta] = 2.5 \frac{4}{3} \pi \frac{R^3 N_A}{M} \quad (3.1)$$

Далее, комбинируя его с уравнением Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = kM^\alpha \quad (3.2)$$

и используя значения коэффициентов k и α для полистирола [165], получаем зависимость гидродинамического радиуса от молекулярной массы:

$$R = 0.01239M^{0.57} \text{ в среде толуола} \quad (3.3)$$

$$R = 0.01204M^{0.575} \text{ в среде ТГФ} \quad (3.4)$$

Подставив эти значения в уравнение калибровочной прямой хроматографической колонки для полистирола, получаем:

$$\lg M = 7.1 - 0.46t_x \quad (3.5)$$

(где M – молекулярная масса полистирола) получаем зависимость гидродинамического радиуса R макромолекулы от времени удерживания t_x для данной колонки:

$$\lg R = -6.96 - 0.24t_x \quad (3.6)$$

из которого находим значения радиусов R , зная время удерживания t_x . Комбинируя уравнения (3.1) и (3.6), находим средневязкостную молекулярную массу M_η пика.

Изображения поперечного сечения снимали на универсальном настольном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JCM-6000Plus (Jeol, Токио, Япония). Образцы помещали между двумя прямоугольными держателями образцов, изготовленными из полиэтилена (размером $10 \times 10 \text{ мм}^2$), которые были установлены в микротоме и разрезаны лезвием при 20°C . Тонкий слой золота был напылен на поперечный срез с помощью 29030SCTR Smart Coater (Jeol, Япония).

Механические и циклические испытания проводили на статическом испытательном устройстве Mecmesin (Mecmesin Ltd., Slinfold, West Sussex, UK) при комнатной температуре. Образцы одноосно растягивали со скоростью $0,1 \text{ с}^{-1}$ и регистрировали значения относительного удлинения на разрыв и относительной прочности на разрыв.

Емкость диэлектрического эластомера измеряли на цифровом мультиметре МНИПИ Е7-20 (DEOMERA, Чебоксары, Россия) при 20°C . ДЭА одноосно растягивали на статической разрывной машине Mecmesin, и значения абсолютной емкости (C) регистрировали при различных кратностях растяжения (λ_x). Растягивали со скоростью 1 с^{-1} .

Для испытания диэлектрика на пробой использовали тестер GPT-79803 (GW Insteek, Нью-Тайбэй, Тайвань). Испытание на пробой было реализовано как прогрессивный стресс-тест с линейным увеличением электрического напряжения (постоянный ток) от нуля до возникновения пробоя. Скорость нарастания напряжения составляла 200 В/с. Номинальная напряженность поля пробоя диэлектрика E_{BRnom} рассчитывалась путем деления измеренного напряжения пробоя V_{BR} на начальную толщину пленки ДЭ z_0 :

$$E_{BRnom} = \frac{V_{BR}}{z_0} \quad (4)$$

2.3. Методики получения соединений

Общая методика получения α,ω -дигидроксиолиго(диметил)(метилвинил)силоксанов одновременным смешиванием компонентов

В круглодонную трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную обратным холодильником, хлоркальциевой трубкой, магнитной мешалкой и термометром, одновременно добавили диметилдиэтилоксисилан, метилвинилдиметоксисилан и уксусную кислоту. Реакционную смесь кипятили до полного исчезновения сигналов протонов алcoxи-групп на спектрах ЯМР ^1H в отвакуумированных пробах реакционной смеси. Затем продукт отмывали водой до нейтральной реакции промывных вод. Полученный раствор выдерживали над безводным сульфатом натрия в течение 12 ч, фильтровали и удаляли легколетучие соединения на роторном испарителе. Выход продуктов 90-94 %. Загрузки реагентов приведены в Таблице 3.

Таблица 3 – Загрузки реагентов конденсации в активной среде МВДМС и ДМДЭС с одновременным смешением компонентов

Соотношение МВДМС/ДМДЭС	Загрузки реагентов					
	МВДМС		ДМДЭС		Уксусная кислота	
	Г	моль	Г	моль	Г	моль
1/1	3.3	0.025	3.7	0.025	28.6	0.5
3/1	5.3	0.040	1.8	0.010	28.6	0.5
1/3	1.4	0.010	5.9	0.040	28.6	0.5
1/0	7.5	0.05	-	-	28.6	0.5

ПДМС-25-Vin: ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6.20÷5.62 (m, 3H), 0.51÷-0.21 (m, 21H). ГПХ (толуол, 15 кДа, ПСС): $M_p = 1000$, $M_n = 750$, $M_w = 1050$, $M_w/M_n = 1.4$

ПДМС-50-Vin: ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6.30÷5.60 (m, 3H), 0.51÷-0.30 (m, 9H). ГПХ (толуол, 15 кДа, ПСС): $M_p = 1000$, $M_n = 660$, $M_w = 870$, $M_w/M_n = 1.3$

ПДМС-75-Vin: ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6.32÷5.59 (m, 3H), 0.50÷-0.29 (m, 5H). ГПХ (толуол, 15 кДа, ПСС): $M_p = 1000$, $M_n = 700$, $M_w = 900$, $M_w/M_n = 1.3$

ПДМС-100-Vin: ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6.20÷5.63 (м, 3H), 0.49÷-0.15 (м, 3H). ГПХ (толуол, 15 кДа, ПСС): $M_p = 1150$, $M_n = 670$, $M_w = 860$, $M_w/M_n = 1.3$

Общая методика получения α,ω -дигидроксиолиго(диметил)(метилвинил)силоксанов медленным введением компонентов в систему (0,1 мл/мин)

В круглодонную одногорлую колбу объемом 100 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником, форштоссом, хлоркальциевой трубкой, добавили половину расчетного количества уксусной кислоты. Отдельно смешали диметилдиэтоксисилан, метилвинилдиметоксисилан со второй половиной уксусной кислоты и контролируемо добавляли в систему с помощью дозирующего шприцевого насоса со скоростью 0.1 мл/мин. После чего реакционную смесь кипятили до полного исчезновения сигналов протонов алcoxи-групп на спектрах ЯМР ^1H в отвакуумированных пробах реакционной смеси. Затем продукт отмывали водой до нейтральной реакции промывных вод. Полученный раствор выдерживали над безводным сульфатом натрия в течение 12 ч, фильтровали и удаляли легколетучие соединения на роторном испарителе. Выход продуктов 89-93 %. Загрузки реагентов приведены в Таблице 4.

Таблица 4 – Загрузки реагентов конденсации в активной среде МВДМС и ДМДЭС с медленным введением компонентов в систему (0,1 мл/мин)

Соотношение МВДМС/ДМДЭС	Загрузки реагентов					
	МВДМС		ДМДЭС		Уксусная кислота	
	Г	МОЛЬ	Г	МОЛЬ	Г	МОЛЬ
1/1	3.3	0.025	3.7	0.025	14.3	0.25
					14.3	0.25
3/1	5.3	0.040	1.8	0.010	14.3	0.25
					14.3	0.25
1/3	1.4	0.010	5.9	0.040	14.3	0.25
					14.3	0.25
1/0	7.5	0.05	-	-	14.3	0.25
					14.3	0.25

ПДМС-25-Vin: ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6.33÷5.46 (m, 3H), 0.68÷-0.36 (m, 21H). ГПХ (толуол, 15 кДа, ПСС): $M_p = 1600$, $M_n = 900$, $M_w = 1200$, $M_w/M_n = 1.3$. ^{29}Si NMR (60 MHz, CDCl_3) δ , м.д.: δ -20.66 – -21.04 (m), -21.41 (d, $J = 4.2$ Hz), -21.89 (d, $J = 4.4$ Hz), -35.47 (d, $J = 3.5$ Hz), -35.85 (d, $J = 3.6$ Hz).

ПДМС-50-Vin: ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6.40÷5.55 (m, 3H), 0.13 (dd, $J = 17.3$, 7.4, 5.5, 2.2 Hz, 9H). ГПХ (толуол, 15 кДа, ПСС): $M_p = 1700$, $M_n = 900$, $M_w = 1300$, $M_w/M_n = 1.4$. ^{29}Si NMR (60 MHz, CDCl_3) δ , м.д.: δ -21.36 (tt, $J = 28.0$, 4.1 Hz), -35.03 (t, $J = 3.4$ Hz), -35.43 (t, $J = 3.5$ Hz), -35.80 (t, $J = 3.6$ Hz).

ПДМС-75-Vin: ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6.29÷5.51 (m, 3H), 0.60÷-0.39 (m, 5H). ГПХ (толуол, 15 кДа, ПСС): $M_p = 1400$, $M_n = 800$, $M_w = 1100$, $M_w/M_n = 1.3$. ^{29}Si NMR (60 MHz, CDCl_3) δ , м.д.: δ -20.83 (d, $J = 3.9$ Hz), -21.31 (d, $J = 4.0$ Hz), -21.64 – -22.03 (m), -34.98 (d, $J = 3.1$ Hz), -35.38 (d, $J = 3.3$ Hz), -35.75 (d, $J = 3.4$ Hz).

ПДМС-100-Vin: ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6.30÷5.61 (m, 3H), 0.51÷-0.29 (m, 3H). ГПХ (толуол, 15 кДа, ПСС): $M_p = 1600$, $M_n = 680$, $M_w = 900$, $M_w/M_n = 1.3$

Общая методика получения α,ω -дигидроксиолиго(диметил)(метилвинил)силоксанов медленным введением компонентов в систему (0,3 мл/мин)

В круглодонную трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником, хлоркальциевой трубкой, магнитной мешалкой, капельной воронкой и термометром, добавили половину расчетного количества уксусной кислоты. Отдельно смешали диметилдиэтоксисилан, метилвинилдиметоксисилан со второй половиной уксусной кислоты и добавляли смесь в систему с помощью капельной воронки со скоростью 0.3 мл/мин. После полного прикапывания реакционную смесь кипятили до полного исчезновения сигналов протонов алcoxи-групп на спектрах ЯМР ^1H в отвакуумированных пробах реакционной смеси. Затем продукт отмывали водой до нейтральной реакции промывных вод. Полученный раствор выдерживали над безводным сульфатом натрия в течение 12

ч, фильтровали и удаляли легколетучие соединения на роторном испарителе. Загрузки реагентов приведены в Таблице 5.

Таблица 5 – Загрузки реагентов конденсации в активной среде МВДМС и ДМДЭС с медленным введением компонентов в систему (0,3 мл/мин)

Соотношение МВДМС/ДМДЭС	Загрузки реагентов					
	МВДМС		ДМДЭС		Уксусная кислота	
	Г	МОЛЬ	Г	МОЛЬ	Г	МОЛЬ
1/1	23.8	0.18	26.3	0.18	103	1.8
					103	1.8
3/1	35.6	0.27	13.1	0.09	103	1.8
					103	1.8
1/3	11.9	0.09	39.4	0.27	103	1.8
					103	1.8
1/0	47.5	0.36	-	-	103	1.8
					103	1.8

ПДМС-25-Vin: ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6.33÷5.46 (м, 3Н), 0.68÷-0.36 (м, 21Н). ГПХ (толуол, 15 кДа, ПСС): $M_p = 1050$, $M_n = 900$, $M_w = 1200$, $M_w/M_n = 1.3$

ПДМС-50-Vin: ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6.49÷5.42 (м, 3Н), 0.55÷-0.39 (м, 9Н). ГПХ (толуол, 15 кДа, ПСС): $M_p = 1200$, $M_n = 950$, $M_w = 1300$, $M_w/M_n = 1.4$

ПДМС-75-Vin: ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6.29÷5.51 (м, 3Н), 0.60÷-0.39 (м, 5Н). ГПХ (толуол, 15 кДа, ПСС): $M_p = 1000$, $M_n = 850$, $M_w = 1100$, $M_w/M_n = 1.3$

Общая методика блокирования α,ω -дигидроксиолиго(диметил)(метилвинил)силоксанов

В круглодонную одногорлую колбу объемом 20 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, добавили 10 мас. % раствор олигомера ПДМС-X-Vin (1.0 г, 0.01 моль) в толуоле, пиридин (1.93 г, 0.025 моль) и триметилхлорсилан (2.67 г, 0.025 моль). Реакционную смесь кипятили при постоянном перемешивании в течение 2 ч. Продукт отмывали водой

до нейтральной реакции промывных вод и выдерживали в течение 12 ч над безводным сульфатом натрия, фильтровали и затем отгоняли легколетучие соединения на роторном испарителе. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6,23 \div 5,58 (м, 1H), 0,47 \div -0,26 (м, 3H). ИК 2954 см^{-1} ν_{as} (CH_3 -), 2921 см^{-1} ν_{as} (- CH_2 -), 1465 см^{-1} δ_{um} (- CH_2 -), 1259 см^{-1} δ (Si- CH_3). ГХ-МС спектр низкомолекулярной фракции блокированного продукта: 293,15 $[\text{Si}_4\text{O}_4\text{C}_8\text{H}_{21}]^+$; 305,15 $[\text{Si}_4\text{O}_4\text{C}_9\text{H}_{21}]^+$; 317,15 $[\text{Si}_4\text{O}_4\text{C}_{10}\text{H}_{21}]^+$; 329,15 $[\text{Si}_4\text{O}_4\text{C}_{11}\text{H}_{21}]^+$; 391,2 $[\text{Si}_5\text{O}_5\text{C}_{12}\text{H}_{27}]^+$; 403,2 $[\text{Si}_5\text{O}_5\text{C}_{13}\text{H}_{27}]^+$; 415,2 $[\text{Si}_5\text{O}_5\text{C}_{14}\text{H}_{27}]^+$; 477,25 $[\text{Si}_6\text{O}_6\text{C}_{15}\text{H}_{33}]^+$; 489,2 $[\text{Si}_6\text{O}_6\text{C}_{16}\text{H}_{33}]^+$; 501,2 $[\text{Si}_6\text{O}_6\text{C}_{17}\text{H}_{33}]^+$.

Термическая конденсация олиго(диметил)(метилвинил)силоксанов

В круглодонную одногорлую колбу, объемом 500 мл добавили продукт поликонденсации в уксусной кислоте. Уксусную кислоту удаляли при пониженном давлении на роторном испарителе. Затем продукт переносили в круглодонную одногорлую колбу, объемом 100 мл и выдерживали на роторном испарителе в течение 5 ч при различных температурах (50-150 °C) в вакууме (1 торр). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6,26 \div 5,56 (м, 3H), 0,51 \div -0,43 (м, 8H).

Термическая конденсация олиго(диметил)(метилвинил)силоксанов с AcOK

В круглодонную одногорлую колбу, объемом 500 мл добавили продукт поликонденсации в уксусной кислоте, AcOK (1 мас. %). Затем смесь перемешивали в течение 5 ч при 150 °C в вакууме (1 торр). Полученный продукт отмывали водой до нейтральной реакции промывных вод и выдерживали в течение 12 ч над безводным сульфатом натрия, затем отгоняли растворитель. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6,36 \div 5,38 (м, 1H), 0,62 \div -0,38 (м, 3H).

Общая методика получения винилсодержащих MQ-сополимеров с соотношением M/Q звеньев 1/2

В двухгорлую круглодонную колбу, объемом 100 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, добавили

тетраэтоксисилан, 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксан, гексаметилдисилоксан, уксусную кислоту и ацетилхлорид. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 6 ч при 118 °С. Продукт промывали водой до нейтральной реакции промывных вод и выдерживали в течение 12 ч над безводным сульфатом натрия. Затем фильтровали и удаляли легколетучие соединения на роторном испарителе. Выход продуктов 90-96 %. Загрузки реагентов приведены в Таблице 6.

Таблица 6 – Загрузки реагентов конденсации в активной среде ТЭОС, ТМДВДС и ГМДС

Соотношение ТМДВДС/ ГМДС	Загрузки реагентов								
	ТЭОС		ТМДВДС		ГМДС		Уксусная кислота	Ацетилх лорид	
	г	моль	г	моль	г	моль	г	моль	5 % от ТЭОС, г
1/1	41.7	0.2	4.7	0.025	4.1	0.025	120	2.0	0.21
3/1	41.7	0.2	7.0	0.0375	2.0	0.0125	120	2.0	0.21
1/3	41.7	0.2	2.3	0.0125	6.1	0.0375	120	2.0	0.21
1/0	41.7	0.2	9.3	0.05	-	-	120	2.0	0.21

M^{vin}MQ-25: ¹Н ЯМР (250 МГц, Acetone-d₆) δ, м.д.: 6.39 – 5.71 (m, 1H), 0.58 – 0.19 (m, 7H). ГПХ (толуол, 20 кДа, ПСС): M_p = 1900, M_n = 1700, M_w = 4800, M_w/M_n = 2.8. Найдено (%): C, 20.5; H, 4.8; Si, 38.8.

M^{vin}MQ-50: ¹Н ЯМР (250 МГц, Acetone-d₆) δ, м.д.: 6.37 – 5.68 (m, 3H), 0.23 (d, J = 15.2 Hz, 15H). ГПХ (толуол, 20 кДа, ПСС): M_p = 1800, M_n = 1100, M_w = 3200, M_w/M_n = 2.9. Найдено (%): C, 22.3; H, 5.0; Si, 39.1.

M^{vin}MQ-75: ¹H ЯМР (250 МГц, Acetone-d₆) δ, м.д.: 6.46 – 5.68 (m, 2H), 0.22 (d, J = 15.2 Hz, 7H). ГПХ (толуол, 20 кДа, ПСС): M_p = 1800, M_n = 1100, M_w = 3000, M_w/M_n = 2.7. Найдено (%): C, 23.0; H, 4.9; Si, 37.2.

M^{vin}MQ-100: ¹H ЯМР (250 МГц, Acetone-d₆) δ, м.д.: 6.41 – 5.68 (m, 3H), 0.26 (s, 6H). ГПХ (толуол, 20 кДа, ПСС): M_p = 1300, M_n = 1300, M_w = 2900, M_w/M_n = 2.2. Найдено (%): C, 22.9; H, 4.9; Si, 37.5.

Методика получения винилсодержащих MQ-сополимеров с соотношением M/Q звеньев 1/1

В двухгорлую круглодонную колбу, объемом 250 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, добавили 22.2 мл тетраэтоксисилана (0.1 моль), 5.8 мл 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксана (0.025 моль), 5.3 мл гексаметилдисилоксана (0.025 моль), 65.8 мл уксусной кислоты (1.15 моль) и ацетилхлорид 0.5 % от тетраэтоксисилана. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 6 ч при 118 °C. Продукт промывали водой до нейтральной реакции промывных вод и выдерживали в течение 12 ч над безводным сульфатом натрия. Затем фильтровали и удаляли легколетучие соединения на роторном испарителе. Получили 4.8 г продукта (выход 92 %). ¹H NMR (250 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: δ 6.42 – 5.40 (m, 3H), 0.62 – -0.28 (m, 16H). ГПХ (толуол, 20 кДа, ПСС): M_p = 1100, M_n = 1500, M_w = 2600, M_w/M_n = 1.7. Найдено (%): C, 28.6; H, 6.1; Si, 37.9.

Методика получения винилсодержащих MQ-сополимеров с соотношением M/Q звеньев 1/3

В двухгорлую круглодонную колбу, объемом 100 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, добавили 11.1 мл тетраэтоксисилана (0.05 моль), 1.0 мл 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксана (4.25 ммоль), 0.9 мл гексаметилдисилоксана (4.25 ммоль), 26.4 мл уксусной кислоты (0.625 моль) и ацетилхлорид 0.5 % от тетраэтоксисилана. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 6 ч при 118 °C. Продукт промывали водой до нейтральной реакции промывных вод и выдерживали в

течение 12 ч над безводным сульфатом натрия. Затем фильтровали и удаляли легколетучие соединения на роторном испарителе. Получили 1.0 г продукта (выход 90 %). ^1H NMR (250 МГц, Acetone- d_6) δ , м.д.: δ 6.18 (s, 1H), 6.00 (s, 1H), 5.87 (s, 1H), 0.21 (d, J = 17.3 Hz, 18H). ГПХ (ТГФ, 1000 кДа, ПСС): M_p = 10900, M_n = 16300, M_w = 80400, M_w/M_n = 4.9. Найдено (%): C, 17.5; H, 4.1; Si, 38.1.

Общая методика блокирования MQ-сополимеров

В круглодонную одногорлую колбу, объемом 20 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, добавляли 10 мас. % раствор $M^{Vin}MQ$ -X (1.0 г, 0.0048 моль) в МТБЭ, пиридин (1.93 г, 0.025 моль) и триметилхлорсилан (2.67 г, 0.025 моль). Реакционную смесь кипятили при постоянном перемешивании в течение 2 ч. Продукт промывали водой до нейтральной реакции промывных вод и выдерживали в течение 12 ч над безводным сульфатом натрия, фильтровали и затем отгоняли легколетучие соединения на роторном испарителе. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6,05 (ddd, J = 53,6, 36,9, 18,5 Гц, 2H), 0,67 \div 0,12 (м, 12H). ИК 2960 cm^{-1} ν_{as} (CH_3 -), 2904 cm^{-1} ν_{as} (- CH_2 -), 1445 cm^{-1} δ_{um} (- CH_2 -), 1251 cm^{-1} δ (Si- CH_3).

Синтез 3-меркаптопропилонитрила

В двугорлую круглодонную колбу объемом 1 л, снабженную магнитной мешалкой, капельной воронкой, загрузили 100 г (1.35 моль) гидросульфида натрия, 400 мл воды. В раствор по каплям добавляли 65.9 мл (1 моль) акрилонитрила. Реакционную массу нагревали до 50 °C и выдерживали при постоянном перемешивании 30 минут. После чего охлаждали и добавляли концентрированную соляную кислоту до тех пор, пока pH стал \sim 8 (около 50 мл). Раствор экстрагировали пятикратно по 100 мл хлористым метиленом. Удаляли легколетучие соединения на вакуумном насосе. В результате получали смесь целевого 3-меркаптопропилонитрила и дисульфида. Далее проводили восстановление дисульфида. Для этого к смеси 3-меркаптопропилонитрила с дисульфидом и 2 М соляной кислоты медленно присыпали цинковую пудру при 40 °C. Выдерживали полученную смесь в течение 30 мин при постоянном

перемешивании, затем охлаждали. Экстрагировали 4 × 50 мл хлористым метиленом, собирали органическую часть и упаривали остатки растворителя на вакуумном насосе. В результате была получена прозрачная бесцветная жидкость. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 2.87 – 2.71 (м, 1H), 2.75 – 2.62 (м, 1H), 1.79 (т, J = 8.5 Гц).

Общая методика модификации ПДМС-X-Vin 1-декантиолом

В двухгорлую круглодонную колбу, объемом 20 мл, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой, системой подачи аргона добавили 1 г ПДМС-X-Vin (5.6 ммоль), 0,59 мл 1-декантиола (2.8 ммоль), 0,02 г бензофенона и 7,6 мл МТБЭ. Реакционную смесь облучали УФ-светом в течение 4 ч. Далее удаляли легколетучие соединения. Выход продуктов 90-95 %. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6,30–5,60 (м, 3H), 0,51–0,30 (м, 9H).

Общая методика модификации ПДМС-X-Vin 1-бутантиолом

В двухгорлую круглодонную колбу, объемом 20 мл, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой, системой подачи аргона добавили 1 г ПДМС-X-Vin (14 ммоль), 0,38 мл 1-бутантиола (3.5 ммоль), 0,02 г бензофенона и 7,4 мл МТБЭ. Реакционную смесь облучали УФ-светом в течение 4 ч. Далее удаляли легколетучие соединения. Выход продуктов 90-95 %. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 2.62 – 2.43 (м, 2H), 1.65 – 1.43 (м, 1H), 1.48 – 1.28 (м, 1H), 0.88 (dt, J = 12.2, 7.5 Hz, 2H), 0.17 – 0.02 (м, 10H).

Общая методика модификации ПДМС-X-Vin тиоуксусной кислотой

В двухгорлую круглодонную колбу, объемом 20 мл, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой, системой подачи аргона добавили 1 г ПДМС-X-Vin (10.5 ммоль), 0,19 мл тиоуксусной кислоты (2.6 ммоль), 0,02 г бензофенона и 6,8 мл МТБЭ. Реакционную смесь облучали УФ-светом в течение 4 ч. Далее удаляли легколетучие соединения. Выход продуктов 90-95 %. ^1H ЯМР (250 МГц, Acetone- d_6) δ , м.д.: δ 3.13 (s, 3H), 3.04 – 2.90 (м, 0H), 2.30 (s, 1H), 1.14 (s, 6H), 1.13 (s, 1H), 0.27 – 0.11 (м, 6H).

Общая	методика	модификации	ПДМС-X-Vin
--------------	-----------------	--------------------	-------------------

3-меркаптопропилонитрилом

В двухгорлую круглодонную колбу, объемом 20 мл, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой, системой подачи аргона добавили 0.5 г ПДМС-X-Vin (5.2 ммоль), 0,11 г 3-меркаптопропилонитрила (1.3 ммоль), 0,01 г бензофенона и 3.5 мл ТГФ. Реакционную смесь облучали УФ-светом в течение 4 ч. Далее удаляли легколетучие соединения. Выход продуктов 90-95 %. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 3.20 (s, 1H), 3.00 – 2.80 (m, 2H), 2.82 (s, 1H), 2.84 – 2.74 (m, 1H), 2.79 – 2.64 (m, 1H), 2.65 (s, 3H), 1.31 – 1.15 (m, 1H), 1.18 (s, 2H), 0.89 (s, 2H), 0.11 (q, $J = 5.0$ Hz, 9H)

Общая методика модификации ПДМС-X-Vin циклогексилмеркаптаном

В двухгорлую круглодонную колбу, объемом 20 мл, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой, системой подачи аргона добавили 3 г ПДМС-X-Vin (0.029 моль), 3.55 мл циклогексилмеркаптана (0.029 моль), 0,1 г бензофенона и 36.8 мл МТБЭ. Реакционную смесь облучали УФ-светом в течение 4 ч. Далее удаляли легколетучие соединения. Выход продуктов 90-95 %. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 3.20 (s, 2H), 2.63 – 2.49 (m, 2H), 1.94 (s, 3H), 1.75 (s, 3H), 1.61 (s, 2H), 1.31 (t, $J = 9.0$ Hz, 7H), 1.18 (s, 6H), 0.93 – 0.79 (m, 3H), 0.13 (s, 4H).

Общая методика модификации $\text{M}^{\text{Vin}}\text{MQ-X}$ 1-декантиолом

В двухгорлую круглодонную колбу, объемом 20 мл, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой, системой подачи аргона добавили 5 г $\text{M}^{\text{Vin}}\text{MQ-X}$ (0.023 моль), 2.4 мл 1-декантиола (0.012 ммоль), 0.08 г бензофенона и 42 мл МТБЭ. Реакционную смесь облучали УФ-светом в течение 4 ч. Далее удаляли легколетучие соединения. Выход продуктов 90-95 %. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: δ 2.52 (q, $J = 7.5$ Hz, 5H), 1.69 – 1.45 (m, 4H), 1.25 (s, 21H), 0.87 (dt, $J = 7.2, 4.2$ Hz, 6H), 0.15 (s, 27H).

Общая методика модификации $\text{M}^{\text{Vin}}\text{MQ-X}$ тиоуксусной кислотой

В двухгорлую круглодонную колбу, объемом 20 мл, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой, системой подачи аргона добавили 1 г

$M^{Vin}MQ-X$ (6.5 ммоль), 0.12 мл тиоуксусной кислоты (1.6 ммоль), 0.01 г бензофенона и 6.3 мл МТБЭ. Реакционную смесь облучали УФ-светом в течение 4 ч. Далее удаляли легколетучие соединения. Выход продуктов 90-95 %. 1H ЯМР (250 МГц, Acetone- d_6) δ , м.д.: 2.97 (s, 1H), 2.30 (s, 1H), 2.06 (p, J = 2.2 Hz, 10H), 1.36 (s, 1H), 1.03 (s, 1H), 0.22 (s, 17H).

Общая методика модификации $M^{Vin}MQ-X$ 3-меркаптопропилонитрилом

В двухгорлую круглодонную колбу, объемом 20 мл, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой, системой подачи аргона добавили 1 г $M^{Vin}MQ-X$ (6.5 ммоль), 0.14 г 3-меркаптопропилонитрила (1.6 ммоль), 0.01 г бензофенона и 6.5 мл ТГФ. Реакционную смесь облучали УФ-светом в течение 4 ч. Далее удаляли легколетучие соединения. Выход продуктов 90-95 %. 1H ЯМР (250 МГц, $CDCl_3$) δ , м.д.: 3.20 (s, 1H), 2.92 – 2.66 (m, 2H), 2.66 (s, 2H), 1.18 (s, 3H), 0.96 (s, 1H), 0.17 (s, 7H).

Модификация α,ω -гидроксиполидиметилсилоксана

с

3-аминопропилтриэтиоксисиланом

α,ω -гидроксиполидиметилсилоксан (5 г, 0.2 ммоль), толуол (20 г) и 3-аминопропилтриэтиоксисилан (0.09 г, 0.4 ммоль) добавили в двухгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником. Реакционную смесь перемешивали при температуре 100 °C в течение 12 часов. Затем отгоняли растворитель при 50 °C и 1 мм рт. ст. для определения сухого остатка (выход 99 %). Содержание аминогрупп, определенное титрованием (0,1N HCl), составило 0.01 мас. %.

Получение композиционных материалов

Получение композиций проводили последовательным смешением расчетных количеств синтетического каучука термостойкого (СКТ), блокированного 3-аминопропилтриэтиоксисиланом, trimetilsiliiliyной MQ -смолы и модифицированных ПДМС или $M^{Vin}MQ$ -сополимеров. Полученную смесь перемещали на подложку из целлофана диаметром 46 - 62 мм и оставляли на

горизонтальной поверхности до полного испарения растворителя. Снимали полученные образцы с форм. Получали пленки толщиной 80 - 110 мкм.

Получение дисперсии из углеродных нанотрубок и аминированного графена

Перед диспергированием УНТ были функционализированы в соответствии с литературными данными [166]. УНТ были окислены с использованием смеси 1:2 H₂SO₄:HNO₃, где весовое соотношение УНТ к смеси было выбрано как 1:50. Смесь кислот и УНТ интенсивно перемешивали в течение 1 часа, после чего проводили ультразвуковую обработку в течение 30 минут. Тщательно промывали УНТ деионизированной водой до нейтрального рН промывных вод, сушили. Далее готовили дисперсию функционализированных УНТ в этаноле концентрацией 0.02 мас. % с использованием ультразвукового прибора I100-6/4 при рабочей частоте 22 кГц в течение 2 часов. После чего добавляли аминированный графен для достижения конечной концентрации 0.12 мас. % и обрабатывали дисперсию ультразвуком в водяной бане в течение 2 часов.

Получение изолирующего покрытия

Раствор для изолирующего покрытия был получен из высокомолекулярного полидиметилсилоксана, модифицированного 3-аминопропил-триэтоксисиланом по концам цепи, и MQ-смолы, синтезированной в соответствии с литературными данными [28]. Полученный раствор в метил-трет-бутиловом эфире наносили на напыленные электроды при комнатной температуре. Используемая MQ-смола представляла собой метилсилоксановый наногель с соотношением М и Q-звеньев 1:2, с остаточным содержанием гидроксильных групп 5.8 мас. %.

Расчет микроструктуры сополимеров

Микроструктуру сополимеров определяли по значению коэффициента микрогетерогенности “degree of randomness” R [167, 168] , рассчитанного по формуле:

$$R = \frac{DVD + VDV}{2DDD + DVD + VDV} + \frac{DVD + VDV}{2VVV + DVD + VDV}$$

где VDV , VDD , DDD , DVD , VVD , VVV – интегральные интенсивности соответствующих триад.

Если $R > 1$, полимер имеет склонность к чередованию звеньев. При $R = 2$ сополимер является полностью чередующимся. Если $R < 1$, полимер является блочным. Полимер представляет собой блок-сополимер либо смесь двух гомополимеров при $R = 0$. Значение $R = 1$ свидетельствует о случайному распределении звеньев в сополимере.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из литературного обзора следует, что полисилоксаны являются одними из перспективных материалов для создания ДЭА, потенциал которых для данного применения остается очень высоким. Молекулярный дизайн – химическая модификация ПДМС полярными соединениями - позволяет достигать требуемых характеристик конечных устройств, а именно, улучшения механических и электрических характеристик. Поэтому в данной работе сделан упор на разработку бесхлорных методов синтеза винилфункциональных полиметилсилоксанов линейного и наногелевого строения (MQ-сополимеры) заданного состава с использованием поликонденсации в активной среде и их модификации по реакции гидротиолирования в качестве перспективного подхода к получению эластомерных композитов с улучшенным комплексом свойств в качестве компонентов мембран диэлектрических эластомерных актуаторов.

Для достижения поставленной цели в работе выделили 5 задач.

- синтез ряда α,ω -дигидроксиполи(диметил)(метилвинил)силоксанов с регулируемым содержанием винильных групп поликонденсацией в активной среде и увеличение их молекулярной массы;
- получение ряда $M^{Vin}MQ$ -сополимеров с регулируемым содержанием винилди(метил)силильных звеньев поликонденсацией алcoxисилианов в активной среде;
- контролируемая модификация полученных продуктов серусодержащими соединениями;
- получение композиций и молекулярных композитов на основе синтезированных сополимеров и исследование их механических и диэлектрических характеристик;
- и, наконец, в качестве демонстрации практического применения - создание диэлектрического эластомерного актуатора на основе полученных композитов и изучение условий его актуации.

3.1 Синтез поли(диметил)(метилвинил)силоксанов сополикондесацией метилвинилдиметоксисилана и диметилдиэтоксисилана в активной среде

3.1.1 Сополиконденсация метилвинилдиметоксисилана и диметилдиэтоксисилана в активной среде

В качестве исходных реагентов для получения поли(диметил)(метилвинил)силоксанов использовали коммерчески доступные метилвинилдиметокси- и диметилдиэтоксисилан. Проведенные ранее эксперименты на примере диметилдиэтоксисилана показали, что определяющее значение на селективное формирование линейных или циклических продуктов оказывает способ введения реагентов в систему [30], поэтому в первую очередь в данной работе оценивали влияние порядка введения реагентов на состав и молекулярно-массовые характеристики образующихся продуктов для ряда мольных соотношений исходных мономеров диметилдиэтокси- и метилвинилдиметоксисиланов, равных 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 соответственно. Общую схему сополиконденсации диметилдиэтоксисилана и винилметилдиметоксисиланов в избытке безводной уксусной кислоты можно представить следующим образом (Рисунок 20) [169].

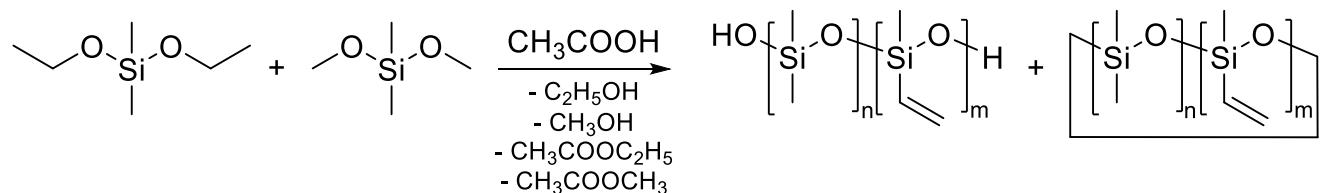


Рисунок 20 – Общая схема сополиконденсации диметилдиэтоксисилана и метилвинилдиметоксисилана в активной среде

Контроль за процессом вели с помощью спектроскопии ЯМР ^1H по исчезновению сигналов протонов алcoxигрупп. На Рисунке 21 приведены спектры ЯМР ^1H продукта сополиконденсации диметилдиэтокси- и метилвинилдиметоксисиланов в мольном соотношении 75/25 через 2 и 8 ч. На спектрах ЯМР наблюдаются сигналы от $\delta_{\text{H}} = 0.10$ до $\delta = 0.37$ м.д. принадлежащие протонам метильных групп и сигналы в диапазоне от 5.77 до 6.07 м.д. относящиеся к протонам винильных групп. Отсутствие сигналов протонов метоксигрупп

MeVinSi(OCH₃)₂ на δ_H = 3.5 м.д. и этоксигрупп Me₂Si(OCH₂CH₃)₂ на 3.7 м.д. (CH₃-) и 1.2 м.д. (-CH₂-) являются показателями полноты прохождения реакции. Время полной конверсии аллоксигрупп составило 6-8 часов. Далее для обозначения количества функциональных групп в сополимере будет введено обозначение ПДМС-Х-Vin, где Х – количество винильных групп.

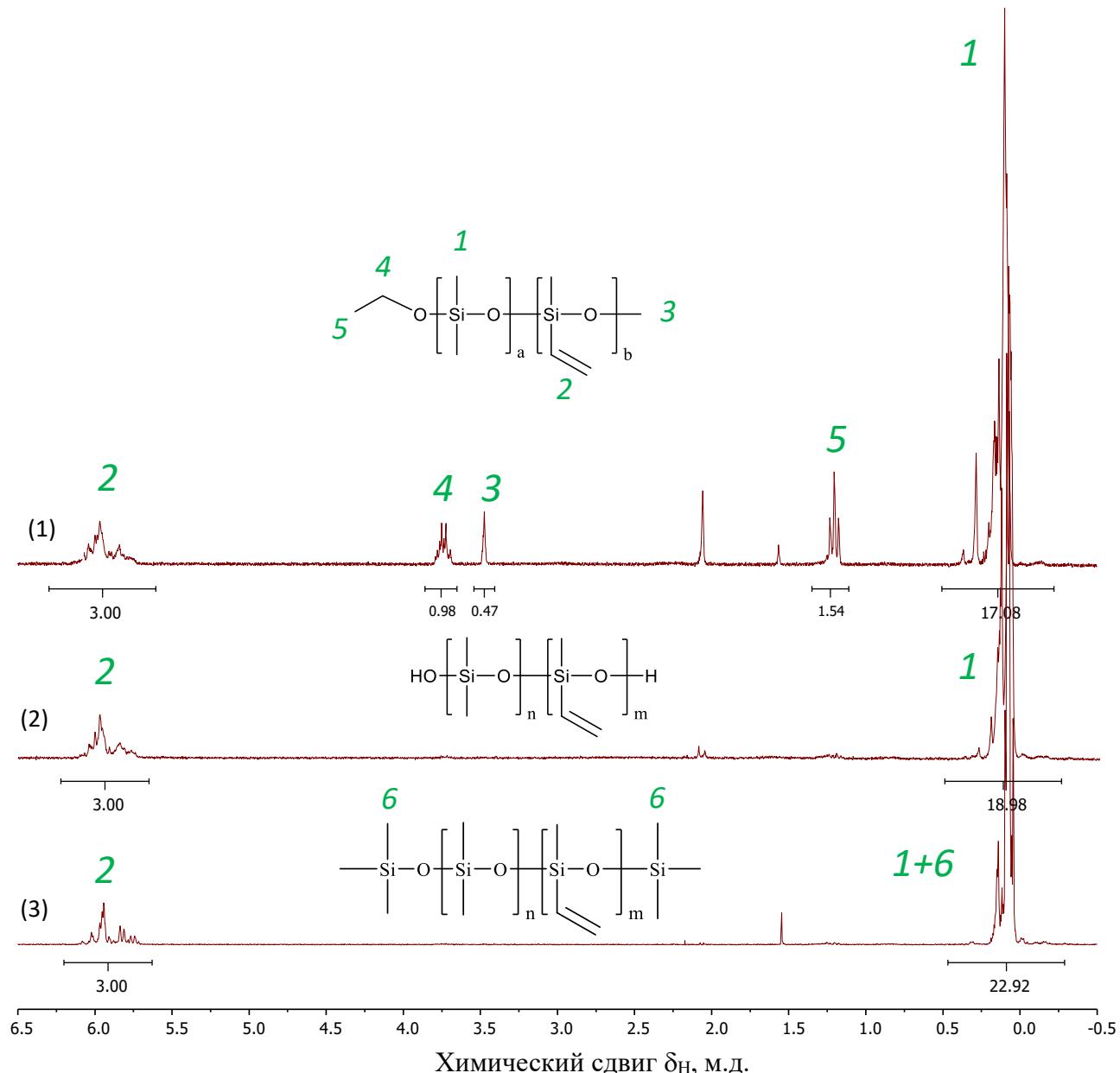


Рисунок 21 – Спектры ЯМР ^1H ПДМС-75-Vin (вакуумированные образцы) через 2 ч реакции (1), через 8 ч реакции (2) и блокированного продукта (3) соответственно

По достижении полной конверсии алcoxигрупп для стабилизации состава и избежания дальнейшей доконденсации гидроксильных групп в процессе анализа проводили блокирование силоксановых продуктов триметилхлорсиланом аналогично работе [170] (Рисунок 22).

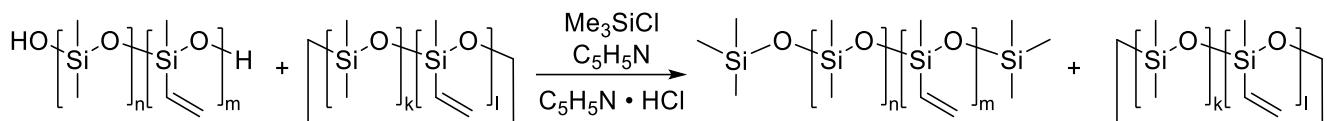


Рисунок 22 – Общая схема блокирования синтезированных олигомеров триметилхлорсиланом

Эффективность блокирования оценивали по отсутствию полосы поглощения в области 3500 cm^{-1} на ИК-спектре продукта после блокирования. На Рисунке 23 приведены ИК-спектры продуктов сополиконденсации диметилдиэтиокси- и метилвинилдиметоксисиланов.

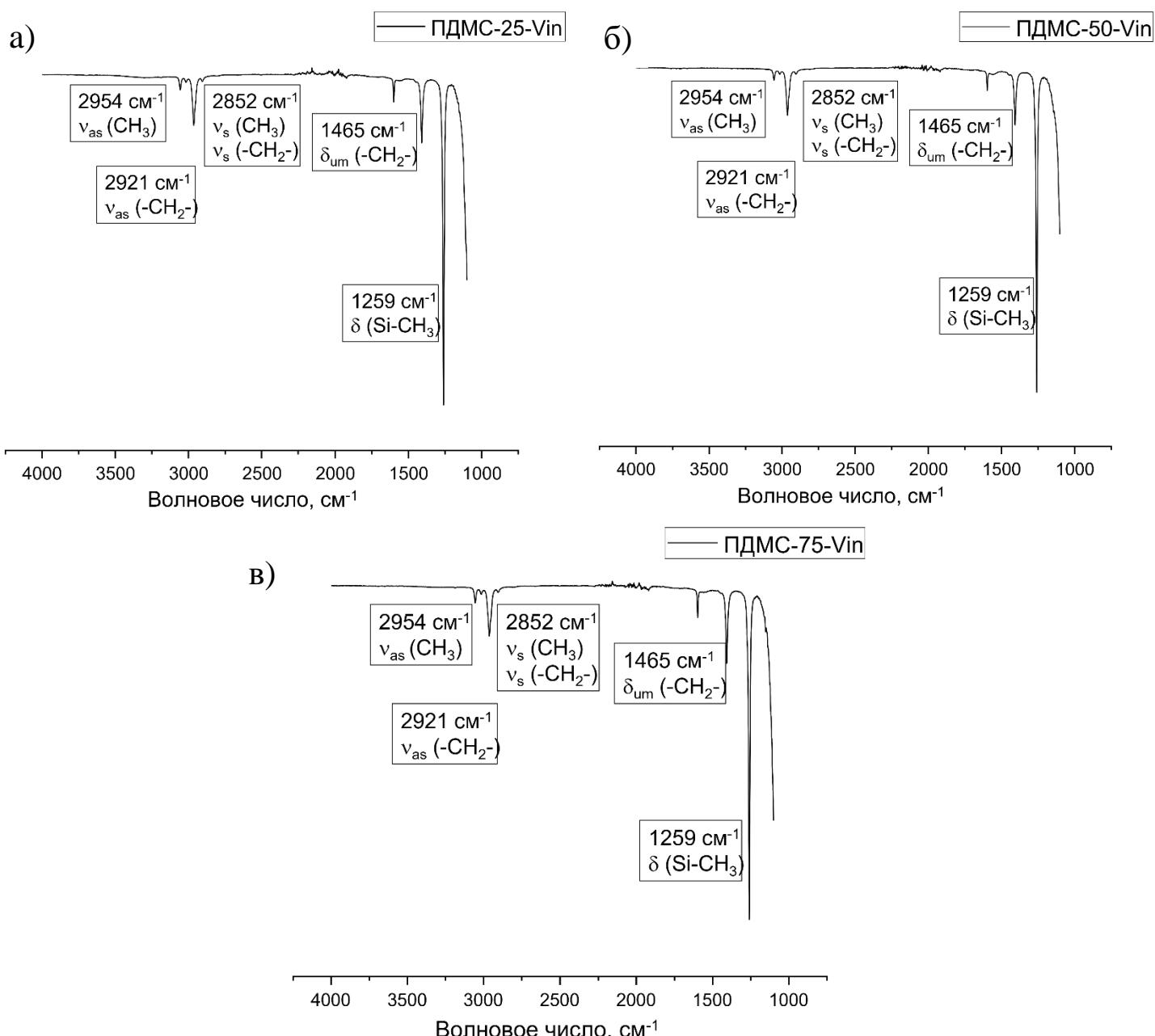


Рисунок 23 – ИК-спектры сополимеров ПДМС-25-Vin (а), ПДМС-50-Vin (б), ПДМС-75-Vin (в) блокированных триметилхлорсиланом

После блокирования продукты разгоняли, летучие компоненты анализировали методами ГЖХ, хромато-масс спектроскопии (ГХ-МС) для определения состава, нелетучие – методом ГПХ для оценки молекулярно-массовых характеристик линейных продуктов (Рисунок 24) и методом спектроскопии ^1H ЯМР для оценки соотношения метилвинил- и диметилсилоксановых звеньев в олигомерах, а также определения содержания гидроксильных групп (Рисунок 25).

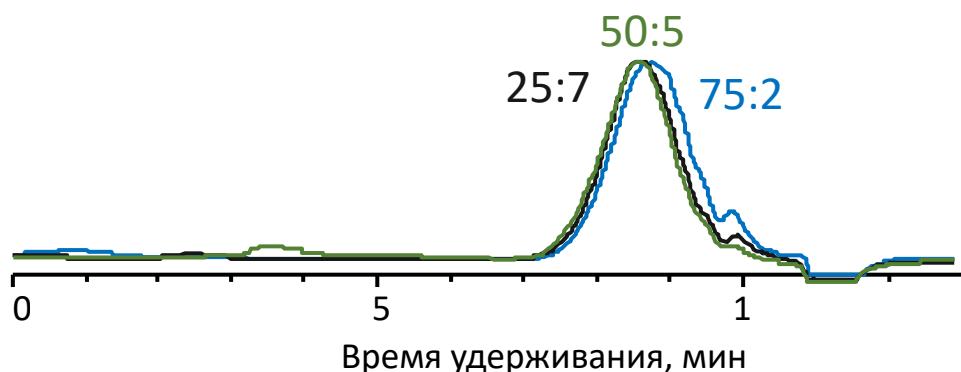


Рисунок 24 – Кривые ГПХ блокированных продуктов конденсации

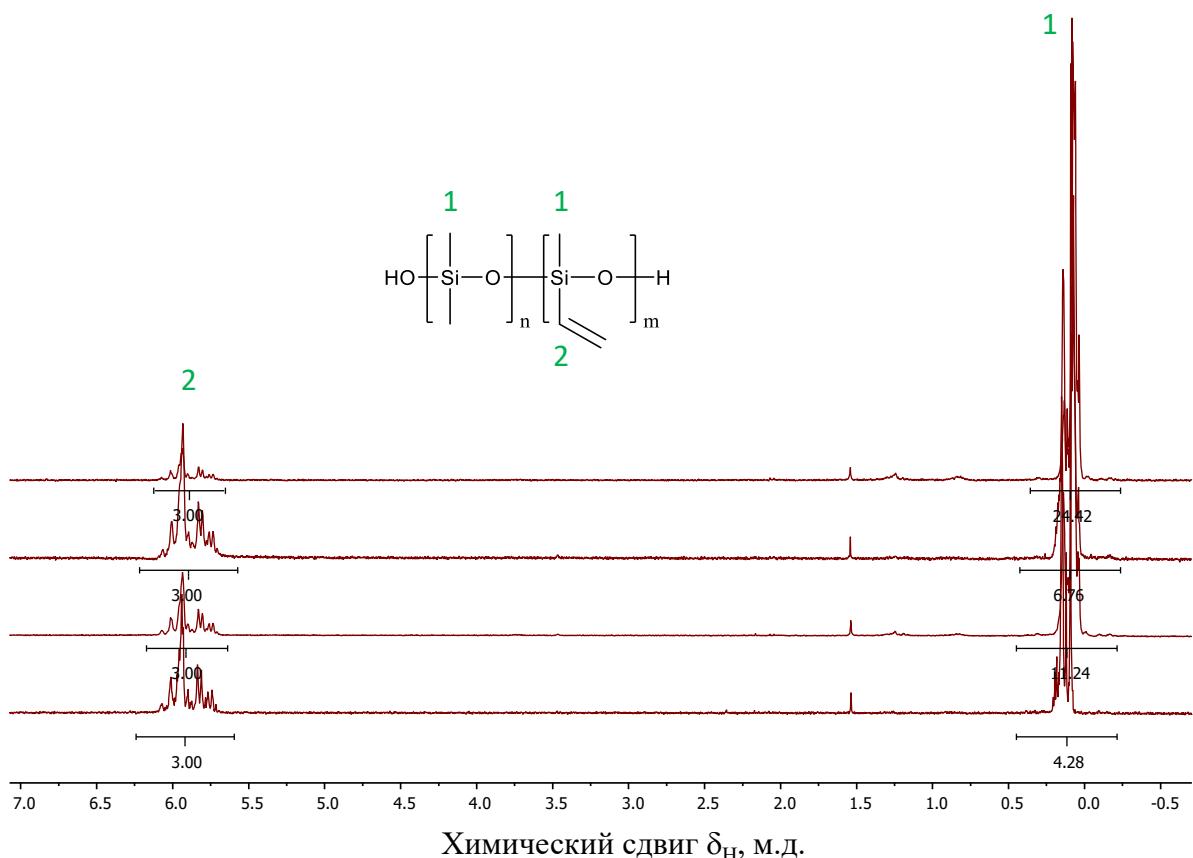


Рисунок 25 – Спектры ЯМР ^1H соолигомеров после блокирования триметилхлорсиланом

Идентификация летучих продуктов с использованием метода ГЖХ была затруднена из-за наличия широкого ряда циклосилоксанов, различного состава, которые обладают схожими температурами кипения и как следствие плохо разделяются при хроматографировании. Эта проблема была решена с использованием метода ГХ-МС. Состав летучих компонентов, определенный с помощью ГХ-МС приведен в Таблице 7.

Было найдено, что летучие продукты представляют собой набор циклических олигомеров преимущественно смешанного состава, состоящих из 3-7 силоксановых звеньев. Образование гомоциклических соединений в количестве до 25 % от общего числа циклов наблюдается при нестехиометрическом соотношении мономеров (Таблица 7 № 2, 4, 6, 8). При стехиометрическом соотношении мономеров количество образующихся гомоциклов составляет менее 5 % от количества летучих продуктов (Таблица 7 № 3, 7). Причем соотношение диметил- и метилвинильных звеньев в циклах смешанного строения коррелирует с соотношением мономеров. Аналогичная корреляция наблюдается и для нестехиометрического соотношения мономеров, при котором образуются смешанные циклы, обогащенные содержанием звеньев мономера в избытке. Например, для соотношения мономеров 25/75 68 % от суммарного количества летучих продуктов представляют циклы D_3V_1 , D_2V_2 , D_5V_1 , D_4V_2 , D_4V_1 , D_3V_2 , 25 % - смесь D_3 - D_7 и 7 % - смешанные циклы, обогащенные метилвинильными звеньями, где D обозначает диметилсилоксановое звено, V –метилвинилсилоксановое звено, а подстрочный индекс их соответствующее количество в данном цикле. Для соотношения мономеров 75/25 69 % от суммарного количества летучих продуктов представляют циклы D_1V_2 , D_2V_2 , D_1V_3 , D_2V_3 , D_4V_1 , D_3V_2 , 28.5 % - смесь V_3 - V_7 и 2.5 % - смешанные циклы, обогащенные диметильными звеньями.

Таблица 7 – Детальный состав циклических продуктов

№	MeVinSi(OMe) ₂ / Me ₂ Si(OEt) ₂	Характеристика продуктов																						
		Состав циклосилоксанов, мас. %																						
		D ₃	D ₄	D ₅	D ₆	D _{n+1}	3 зв.	4 зв.	5 зв.	6 зв.	7 зв.	V ₃	V ₄	V ₅	V ₆	V _{n+1}								
1	100/0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,0	76,0	15,5	2,0			
2	25/75	*	17,5	6,0	1,5	*	*	*	*	31,0	15,5	2,5	10,0	7,0	2,0	*	2,5	2,0	*	-	-	-		
3	50/50	*	3,5	*	*	-	*	1,5	19,5	30,0	17,5	4,0	10,0	6,5	3,0	*	1,0	*	*	-	*	-		
4	75/25	-	-	-	-	-	-	1,5	2,5	15,0	40,0	-	-	3,0	3,0	-	*	1,5	2,5	2,5	-	-		
5	100/0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	23,0	5,5	-	-		
6	25/75	*	17,5	8,0	1,5	*	-	-	23,5	16,5	4,0	12,5	8,0	2,5	*	2,5	2,0	*	-	-	-	-		
7	50/50	-	3,0	*	*	-	-	*	18,0	32,5	20,5	4,0	9,5	5,0	1,0	*	*	*	*	-	3,5	*	-	
8	75/25	-	-	-	-	-	-	-	4,5	17,5	35,5	-	-	3,5	4,5	-	-	1,5	2,5	1,5	-	19,5	9,5	-

* ≤ 1

В Таблице 8 приведены данные об условиях проведения процесса, химическом составе сополимеров, количестве OH-групп, а также молекулярно-массовые характеристики, полученные по результатам ГПХ. Соответствие звеньевого состава расчетному соотношению мономеров наблюдалось и для состава нелетучих продуктов независимо от условий проведения поликонденсации. Его определяли для вакуумированных неблокированных проб продукта по соотношению интегральных интенсивностей протонов метильных и винильных групп в областях 0.10 - 0.37 м.д. и 5.77 - 6.07 м.д. соответственно (Таблица 8).

Увеличение интегральной интенсивности протонов метильных групп на спектрах нелетучих продуктов до и после триметилсилирования позволяет качественно подтвердить линейное строение нелетучих олигомеров и определить содержание гидроксильных групп, которое составляет от 4,7 до 7,3 % (Таблица 8).

На Рисунке 24 приведены кривые ГПХ нелетучих продуктов. Согласно приведенным в Таблице 8 данным, все нелетучие продукты характеризуются достаточно узким молекулярно-массовым распределением, M_w/M_n составляет 1.3-1.4 и невысоким значением молекулярной массы 1300-900 Да.

Анализ данных Таблицы 8 показывает, что аналогично поликонденсации ДМДЭОС в активной среде [30] порядок введения реагентов оказывает влияние на соотношение циклических и линейных продуктов. В случае поликонденсации метилвинилдиметоксисилана в условиях одновременного смешения формируется большее количество линейных олигомеров, по сравнению с диметилдиэтоксисиланом, 58 и 45 % соответственно (Таблица 8 № 1, 5). Переход на медленное введение мономера в реакционную массу позволяет увеличить выход линейных олигометилвинилсилоксанов до 73 % (Таблица 8 № 6). Аналогичная тенденция наблюдается и для всех вариантов смесей диметилдиэтоксисалана (ДМДЭС) и метилвинилдиметоксисилана (МВДМС).

Таблица 8 – Условия получения, состав и молекулярно-массовые характеристики поли(диметил)(метилвинил)силоксанов

№	Условия процесса			Характеристики								
	ПДМС-X-Vin	t ^a [ч]	N ^o (HO), мас. %	Состав продуктов, мас. %				Молекулярно-массовые характеристики L				MeVinSiO/Me ₂ SiO для L
				D ₃₋₇	D _n V _m	V ₃₋₇	L	M _p	M _w	M _n	M _w / M _n	Теор.
1	ПДМС-100-Vin-I	8	7.3	-	-	42	58	1150	860	670	1.3	-
2	ПДМС-25-Vin-I	8	4.8	10	35,5	-	55	1000	1050	750	1.4	3/1
3	ПДМС-50-Vin-I	8	6.5	1	38,5	0,5	60	1000	870	660	1.3	1/1
4	ПДМС-75-Vin-I	8	6.8	-	34,6	2,4	63	1000	900	700	1.3	1/3
5	ПДМС-0-Vin-I**	-	-	55	-	-	45	1700	-	-	-	-
6	ПДМС-100-Vin-II	6*	7.0	-	-	27	73	1600	900	680	1.3	-
7	ПДМС-25-Vin-II	6*	4.7	7	23	-	70	1600	1200	900	1.3	3/1
8	ПДМС-50-Vin-II	6*	5.7	1	19,6	0,4	79	1700	1300	900	1.4	1/1
9	ПДМС-75-Vin-II	6*	6.5	0,2	16	9,8	74	1400	1100	800	1.3	1/3
10	ПДМС-0-Vin-II**	-	-	12	-	-	88	1700	-	-	-	-

^a Время реакции^б Количество OH-групп в олиго(диметил)(метилвинил)силоксанах, рассчитанное по данным спектроскопии ЯМР ¹H продуктов поликонденсации, блокированных триметилхлорсиланом

* Время после полного введения компонентов

** Литературные данные

Порядок введения реагентов не оказывает влияния на состав циклических и линейных силоксанов, однако незначительно влияет на молекулярную массу олигомеров: олигомеры, полученные медленным введением, характеризуются более высоким значением молекулярных масс 1400-1700 Да против 1000-1150 Да в случае одновременного смешения (Таблица 8 № 1-4, 6-9). Это может быть объяснено более высоким вкладом гетерофункциональной конденсации ацетокси- и гидроксипроизводных мономеров в образование силоксановой связи в случае медленного введения реагентов в реакционную массу. Однако такой эффект достижим только для медленной скорости введения мономера - 0,1 мл/мин. Увеличение скорости до 0,3 мл/мин приводит к нивелированию эффекта и соотношение циклических и линейных продуктов в этом случае близко к полученным в условиях одновременного смешения (Таблица 9).

Таблица 9 – Влияние способов смешения реагентов на состав циклических и линейных продуктов

ПДМС-X-Vin	Скорость введения мономеров	Циклические/линейные, %/%
ПДМС-75-Vin	0,1 мл/мин	26/74
	0,3 мл/мин	38/62
	Одновременное смешение	45,5/54,5
ПДМС-50-Vin	0,1 мл/мин	21/79
	0,3 мл/мин	35/65
	Одновременное смешение	40/60
ПДМС-25-Vin	0,1 мл/мин	30/70
	0,3 мл/мин	36/64
	Одновременное смешение	37/63

Таким образом использование медленного введения мономеров в реакционную массу для соолигомеров имеет перспективу только для малых количеств, а для масштабирования загрузок перспективно использовать вариант одновременного смешения.

Было показано, что сополиконденсацией диметил- и метилвинилдиаллоксисиланов в активной среде могут быть получены (диметил)(метилвинил)силоксановые олигомеры с заданным соотношением звеньев с 60-80 % выходом в зависимости от условий реакции и с молекулярной массой от 1000 и до 1700 Да.

3.1.2 Увеличение молекулярной массы олиго(диметил)(метилвинил)силоксанов

Из работы [30] известно, что увеличение молекулярной массы олигомеров, полученных в условиях активной среды, возможно путем их дальнейшей термической доконденсации (Рисунок 26).

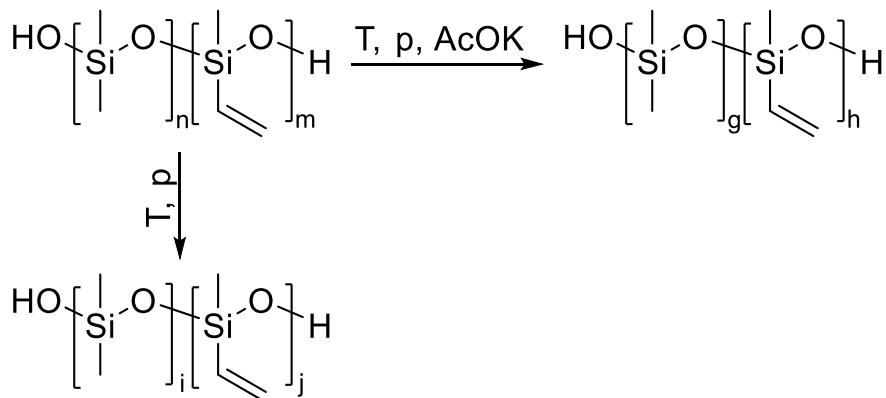


Рисунок 26 – Схема термической доконденсации в вакууме

В случае диметилсилоксановых олигомеров возможно увеличение молекулярной массы вплоть до 70000 Да термической доконденсацией при 50-150 °C/1 мм рт. ст. В случае олигомеров, содержащих фенильные и бензильные заместители у атома кремния такой эффект достичим только в присутствии катализатора – ацетата калия, использование которого позволяет только нарастить молекулярную массу без побочных деполимеризационных процессов [30, 31], что происходит при применении сильных кислот и щелочей.

Увеличение молекулярной массы олигосилоксанов, полученных в рамках данного исследования, проводили аналогичным образом в вакууме путем последовательного выдерживания в течение 5 ч при температурах 50, 100 и 150 °С. Контроль за протеканием процесса проводили с помощью исследования проб реакционной массы методом ГПХ по изменению молекулярной массы пика и содержания циклических продуктов.

В случае олигометилвинилсилоксана было обнаружено, что увеличение температуры до 50° С приводит к незначительному росту ММ с 1100 до 4200 Да (Рисунок 27 (1), Таблица 10). Дальнейшее увеличение температуры до 150° С не приводит к каким-либо изменениям ММ и находится в пределах 5000 Да. При этом следует отметить, что не зависимо от температуры, соотношение метильных и винильных звеньев определенное по спектроскопии ЯМР ^1H не изменяется и соответствует расчетному, что свидетельствует о стабильности в исследуемых условиях лабильных к термическому воздействию винильных групп (Рисунок 28). Однако последовательное добавление AcOK в систему после долгой термической обработки приводит к образованию геля.

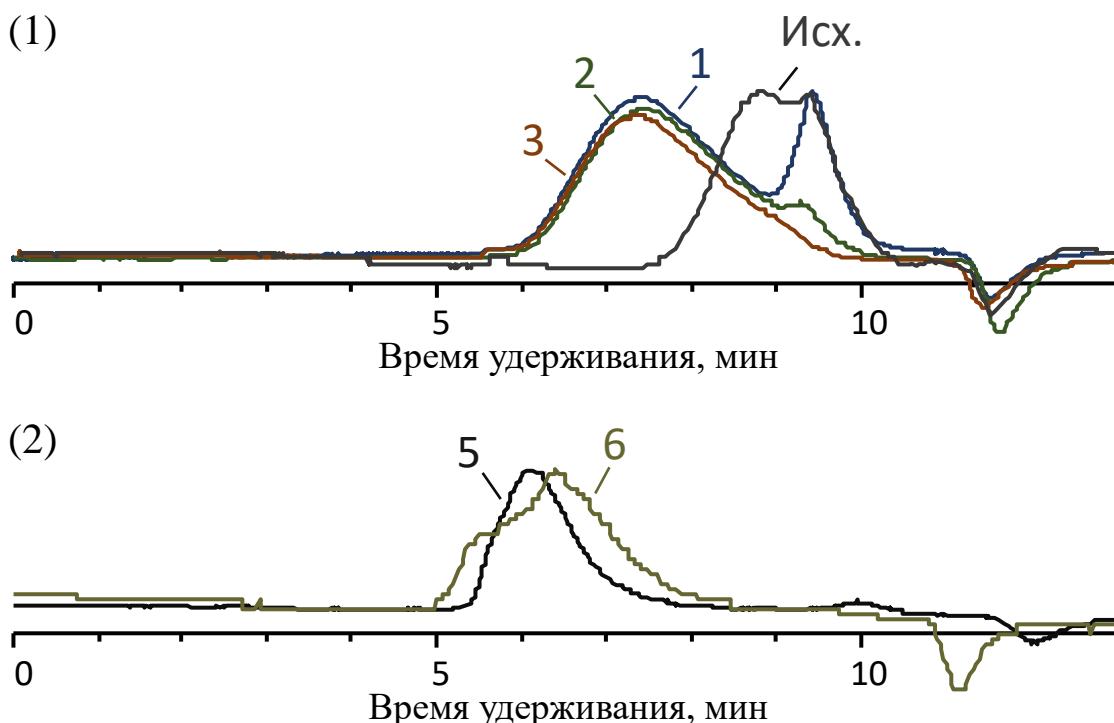


Рисунок 27 – Кривые ГПХ продуктов после термической доконденсации в вакууме

Таблица 10 – Условия и характеристики полиметилвинилсилоксана, полученного термической доконденсацией в вакууме

№	Условия проведения процесса		Характеристики				
	t, ч	T, °C/AcOK	до		после		
			M _p	Циклы [%]	M _p	Циклы [%]	PDI
Ис х.	-	25/-	1100	36	-	-	
1	5	50/-	1100	36	4200	26	1,49
2	5	100/-	4200	26	4200	9	1,55
3	5	150/-	4200	9	4700	0	1,73
4	5	150/AcOK	4700	0	гель	-	-
5	5	150/AcOK	1100	36	29000	0	-
6	5	150/ AcOK	29000	0	124000	0	-

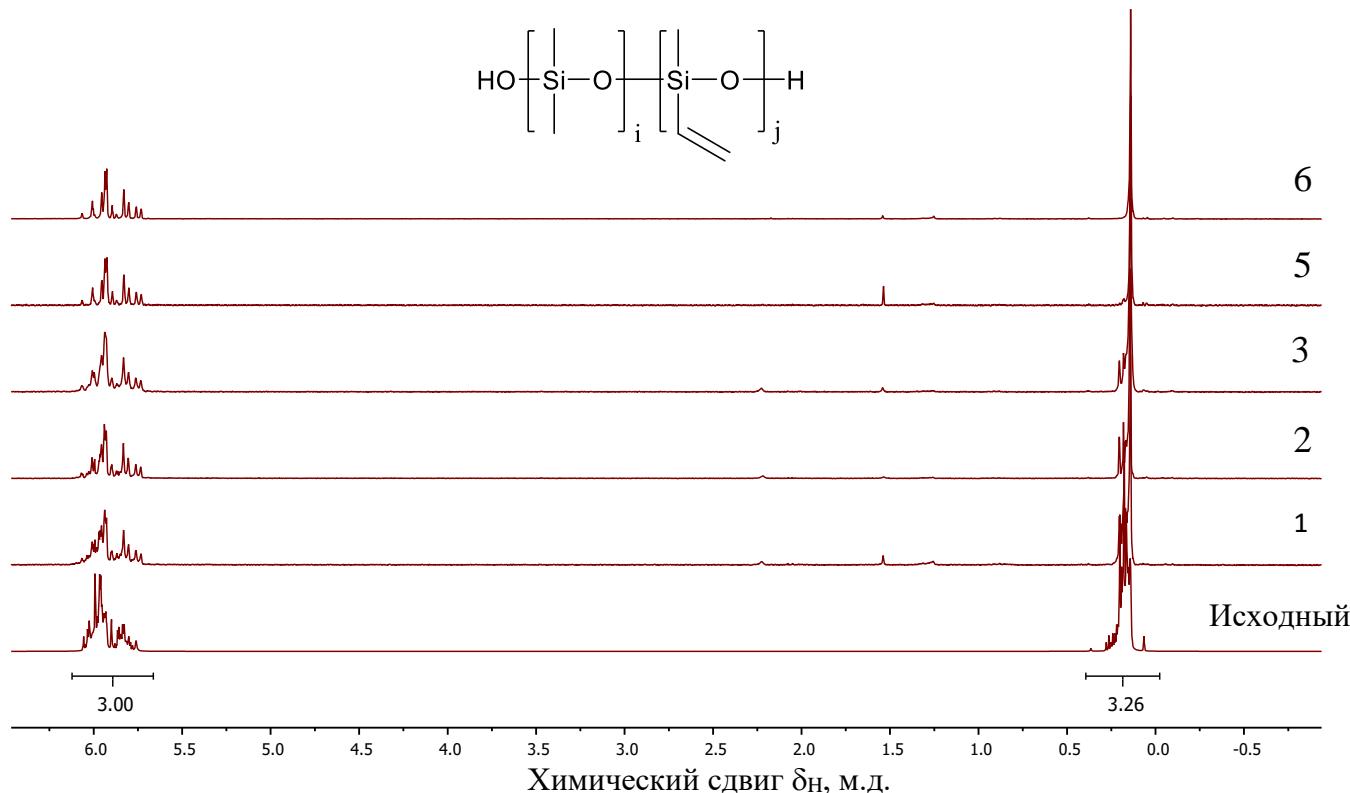


Рисунок 28 – Спектры ЯМР ¹Н продуктов после термической доконденсации в вакууме

В то же время проведение доконденсации олигометилвинилсилоксана в присутствии AcOK сразу после поликонденсации метилвинилдиметоксисилана позволяет увеличить ММ до 29000 Да уже через 5 часов (Таблица 10 № 5, Рисунок 27 (2)). Выделение продукта и дальнейшая его термическая обработка в присутствии свежей порции AcOK приводят к возрастанию молекулярной массы продукта до 124000 Да (Таблица 10 № 6, Рисунок 27 (2)) при полном сохранении винильных групп. Следует отметить, что в процессе доконденсации происходит отгонка низкомолекулярных соединений, и полученные в таких условиях сополимеры не содержат циклических продуктов.

Аналогичным образом исследовали процесс доконденсация олигомеров смешанного строения с различным соотношением диметил- и метилвинилсилоксизвеньев, полученных сополиконденсацией диметилдиэтокси- и метилвинилдиметоксисилана в активной среде. Результаты представлены в Таблице 11. Из данных таблицы видно, что в отличие от олигометилвинилсилоксана введение диметильных звеньев в случае олигомеров смешанного состава позволяет значительно увеличить ММ со олигомеров уже при 50° С значения ММ олигомеров увеличиваются с 1500 до 8000 Да (Таблица 11 №1) и до 20000 Да при последующем увеличении температуры до 100-150°C (Таблица 11 № 2, 3).

Использование AcOK в качестве катализатора при доконденсации продуктов сополиконденсации в активной среде при 150 °С позволяет достигать таких же молекулярных масс (в районе 20000 Да) уже через 5 часов после проведения процесса (Таблица 11 № 4). Соотношение диметилсилокси и метилвинилсилоксизвеньев для всех олигомеров и во всех исследованных условиях доконденсации согласно данным спектроскопии ЯМР ¹Н остается неизменным.

Во всех высокомолекулярных поли(диметил)(метилвинил)силоксанах, как после термической доконденсации, так и в случае доконденсации в присутствии ацетата калия отсутствуют низкомолекулярные примеси, что обеспечивается происходящей одновременно с доконденсацией олигомеров отгонкой циклов. Это является несомненным преимуществом поликонденсационного процесса по

сравнению с полимеризацией циклосилоксанов, где высокомолекулярные полимеры содержат равновесное количество циклосилоксанов, отделить которые возможно только при наличии дополнительных операций.

Таблица 11 - Условия и характеристики сополимеров, полученных термической конденсацией в вакууме

№	Условия проведения процесса		Характеристики								
			ПДМС-75-Vin			ПДМС-50-Vin			ПДМС-25-Vin		
			до	после		до	после		до	после	
	M _p	M _p	Циклы [%]	M _p	M _p	Циклы [%]	M _p	M _p	Циклы [%]		
Исх.	-	25/-	1400	-	27	1700	-	20	1600	-	25
1	5	50/-	1400	7500	17	1700	7900	10	1600	8000	8,5
2	5	100/-	7500	18000	5	16000	17500	4	8000	15000	2
3	5	150/-	18000	20000	0	17500	18000	0	15000	18000	0
4	5	150/AcOK	1400	25000	0	1700	22000	0	1600	21500	0

Все полученные полимеры характеризуются момномодальным молекулярно-массовым распределением и коэффициентом полидисперсности от 1,5 до 1,9 (Рисунок 29, Таблица 12).

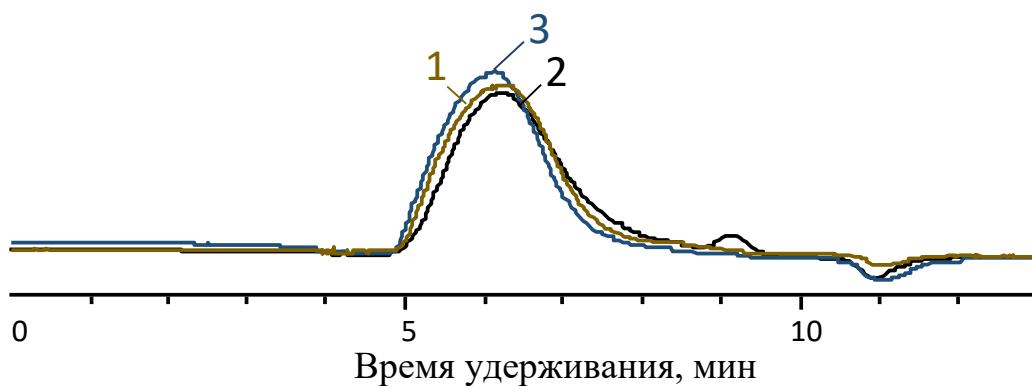


Рисунок 29 – Кривые ГПХ ПДМС-X-Vin после термической конденсации
Таблица 12 - Молекулярно-массовые характеристики ПДМС-X-Vin

№	ПДМС-X-Vin	Молекулярно-массовые характеристики			
		M _p	M _w	M _n	PDI
1	ПДМС-25-Vin	18000	31500	16700	1.9
2	ПДМС-50-Vin	18000	29700	20000	1.5
3	ПДМС-75-Vin	20000	25500	15200	1.7

Для описания их микроструктуры полученные образцы были исследованы методом спектроскопии ЯМР ^{29}Si и проведена интерпретация сигналов структурных фрагментов на уровне последовательности триад (Рисунок 30) [167]. На Рисунке 30 приведены спектры ЯМР ^{29}Si для сополимеров ПДМС-75-Vin, ПДМС-50-Vin, ПДМС-25-Vin, соответственно. В спектрах ЯМР ^{29}Si полученных сополимеров наблюдаются сигналы в области от -34,9 до -36,0 м.д., соответствующие V-звеньям, и в диапазоне от -20,7 до -22,1 м.д., принадлежащие D-звеньям полученного сополимера. Сопоставление триад проводилось на основании данных работы [168]. В Таблице 13 для всех исследованных сополимеров характерно наличие 6 типов триад VDV, VDD, DDD, DVD, VVD, VVV, где D = Me_2SiO , V = MeVinSiO .

Для сополимера ПДМС-25-Vin мольная доля блочных V-центрированных триад VVV составляет всего 1 %, а с увеличением содержания метилвинилсилоксановых звеньев эта доля увеличивается, и в сополимерах ПДМС-50-Vin и ПДМС-75-Vin составляет 7 и 26 % соответственно. Согласно рассчитанным данным (Таблица 13) синтезированные в данной работе поли(диметил)(метилвинил)силоксаны характеризуются статистическим распределением звеньев ($R \sim 1$), причем сополимеры 50/50 и 75/50 имеют тенденцию к чередованию ($R > 1$).

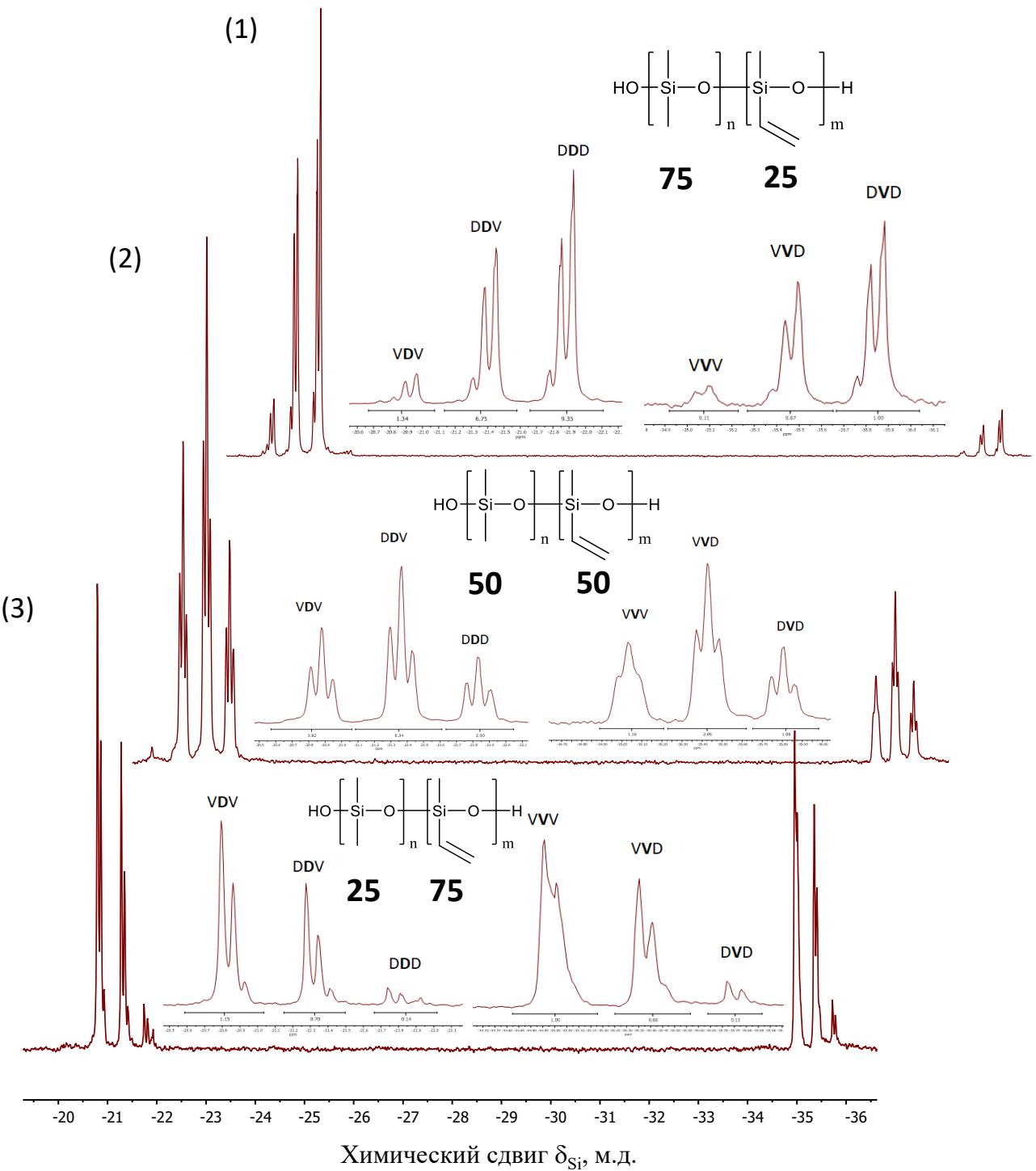
Рисунок 30 – Спектры ЯМР ^{29}Si сополимеров

Таблица 13 – Химические сдвиги и интегральные интенсивности сигналов атома кремния в спектрах ^{29}Si полученных сополимеров

Триады	δ_{Si} [м.д.]	Интегральные интенсивности триад (%)		
		ПДМС-75-Vin (R = 1,21)	ПДМС-50-Vin (R = 1,22)	ПДМС-25-Vin (R = 1,02)
DVD	–(35.7–36.0)	3	6	5
DVV	–(35.3–35.6)	17	13	3
VVV	–(34.9–35.2)	26	7	1
DDD	–(21.7–22.1)	4	12	49
VDD	–(21.2–21.6)	19	39	35
VDV	–(20.7–21.1)	30	23	7

Таким образом, сополиконденсация диметилдиэтилокси- и метилвинилдиметоксисилана в активной среде с последующей термической доконденсацией в вакууме позволяет получать сополи(диметил)(метилвинил)силоксаны с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками (1500-20000 Да) и содержанием функциональных метилвинилсилоксановых звеньев. Изучение микроструктуры полученных сополимеров показало, что в ходе сополимеризации обязуются продукты, характеризующиеся случайным распределением звеньев (R~1). Однако увеличение количества винилсодержащего мономера приводит к увеличению параметра R, тем самым увеличивая тенденцию к чередованию звеньев в сополимере.

3.2 Синтез винилсодержащих MQ-сополимеров поликонденсацией тетраэтилсиланда в активной среде

Исследование возможностей метода поликонденсации алкооксисиланов в активной среде для получения органорастворимых винилсодержащих M^{Vin}MQ-сополимеров, где M^{Vin} –винилдиметилсилильные звенья [VinMe₂SiO_{0.5}], M- trimetilsililnye звенья [Me₃SiO_{0.5}] и Q- тетрафункциональные звенья кремния [SiO_{4/2}], с регулируемым количеством винильных групп, проводили методом поликонденсации тетраэтилсиланда избытке уксусной кислоты, используя гексаметилдисилоксан и 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан в качестве

прекурсоров триорганосилильных звеньев в присутствии катализитических добавок хлористого ацетила (Рисунок 31) [171].

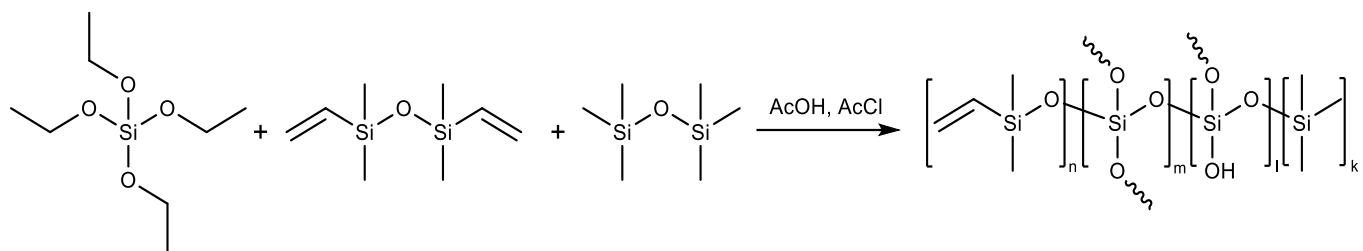


Рисунок 31 – Общая схема получения $M^{Vin}MQ$ -сополимеров

Изменяя количество соответствующих исходных реагентов в процессе поликонденсации варьировали долю M^{Vin} -звеньев от 0,25 до 1 по отношению к суммарному количеству звеньев M -типа и соотношение звеньев M - и Q -типа от 1 к 1 до 1 к 3.

На первом этапе были синтезированы сополимеры общей формулы $M^{Vin}MQ$ с соотношением M - и Q -звеньев, равным 1 к 2, и соотношением M^{Vin} -звеньев к M звеньям, равным 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, соответственно. Далее для обозначения количества функциональных групп в сополимере будет введено обозначение $M^{Vin}MQ\text{-}X$, где X – количество винильных групп. Контроль за процессом вели с помощью спектроскопии ЯМР ^1H по исчезновению сигналов протонов аллоксигрупп. На Рисунке 32 приведены спектры ЯМР ^1H продуктов реакции поликонденсации. Сигналы в области 5,77-6,07 м.д. соответствуют протонам винильной группы винилдиметилсилильного звена, сигналы с δ = 0,12 и 0,35 м.д. принадлежат протонам метильных групп винилдиметилсилильного и триметилсилильного звеньев, соответственно. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов винильной группы к протонам метильной группы после реакции поликонденсации в активной среде соответствует заданному. Время полной конверсии аллокси-групп составило 6 часов.

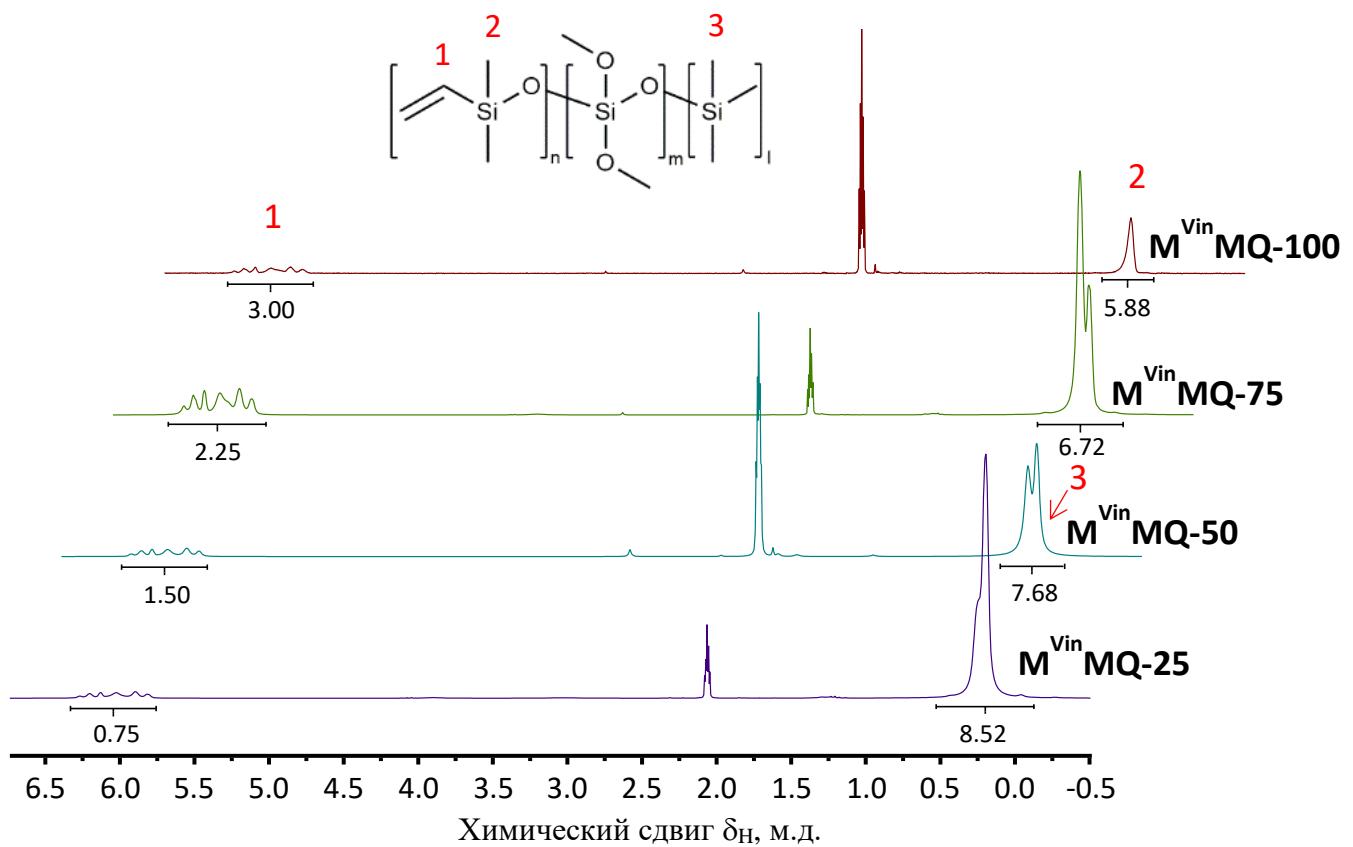


Рисунок 32 – Спектры ЯМР ^1H продуктов реакции поликонденсации тетраэтоксисилана и гексаметилдисилоксана и дивинилтетраметилдисилоксана

Для количественного анализа гидроксильных групп в структуре MQ-сополимеров проводили их блокирование триметилхлорсиланом (Рисунок 33).

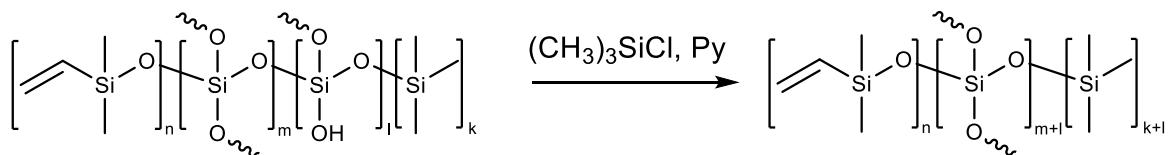


Рисунок 33 – Общая схема блокирования $\text{M}^{\text{Vin}}\text{MQ}$ -сополимеров

Соотнесение интегральных интенсивностей протонов в области метильных групп у атома кремния в спектрах до и после блокирования позволило определить, что содержание гидроксильных групп (T^{OH} -звеньев) у сополимеров MQ с соотношением M/Q звеньев 1/2 находится в диапазоне от 3.2 до 4.3 % (Таблица 14).

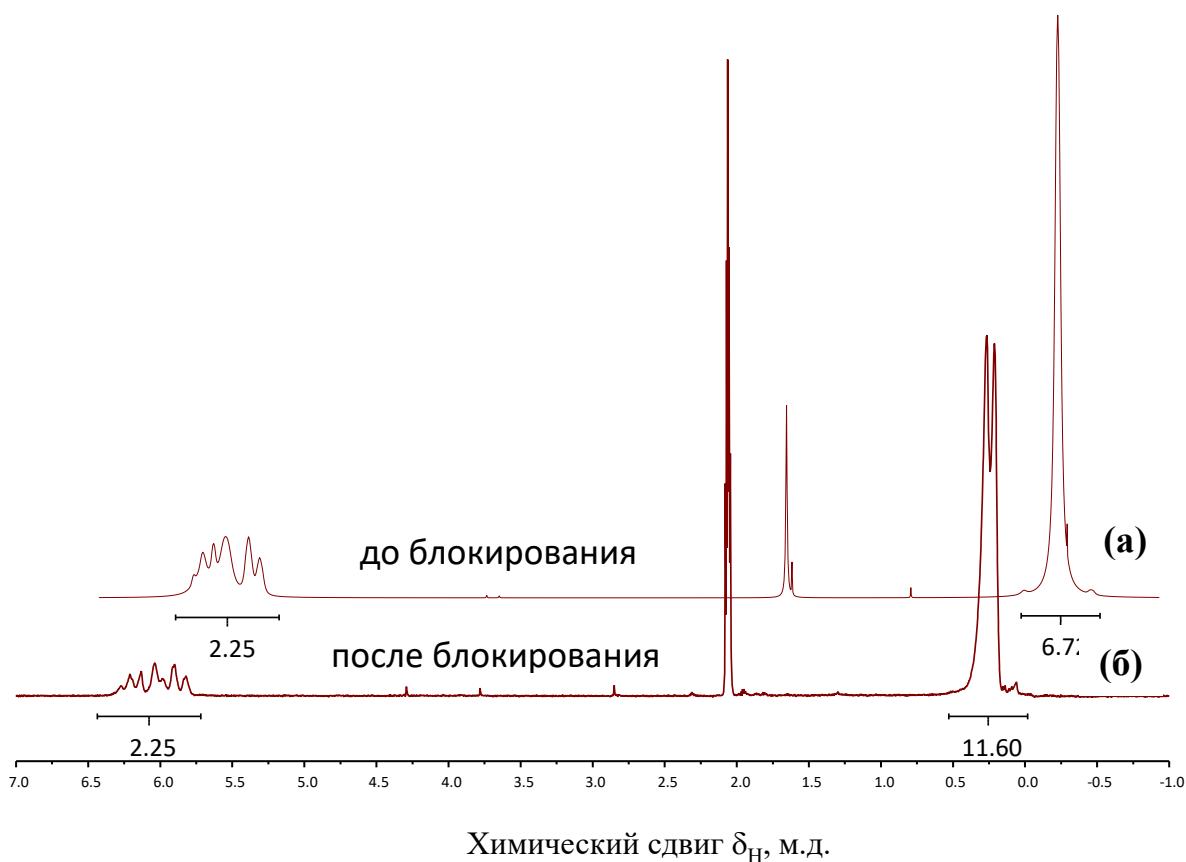


Рисунок 34 – Спектры ЯМР ^1H $\text{M}^{\text{Vin}}\text{MQ}$ – сополимеров до (а) и после (б) блокирования

Эффективность блокирования подтверждали с помощью ИК-спектроскопии по исчезновению полосы поглощения в области 3500 см^{-1} (Рисунок 35).

Анализ химической структуры и состава полученных MQ-сополимеров проводили с использованием элементного анализа (Таблица 14). Ошибка определения содержания элементов (кремния, углерода, водорода) не превышала 0,1 % от измеряемой величины. По результатам, представленным в Таблице 14 видно, что для всех сополимеров состав незначительно отличается от рассчитанного с помощью метода спектроскопии ЯМР ^1H . В основном превышение значений наблюдается относительно углерода, что может свидетельствовать о большем количестве концевых М-звеньев в сополимере. Таким образом, структура MQ-сополимеров, рассчитанная по данным блокирования и элементного анализа совпадает с расчетными значениями.

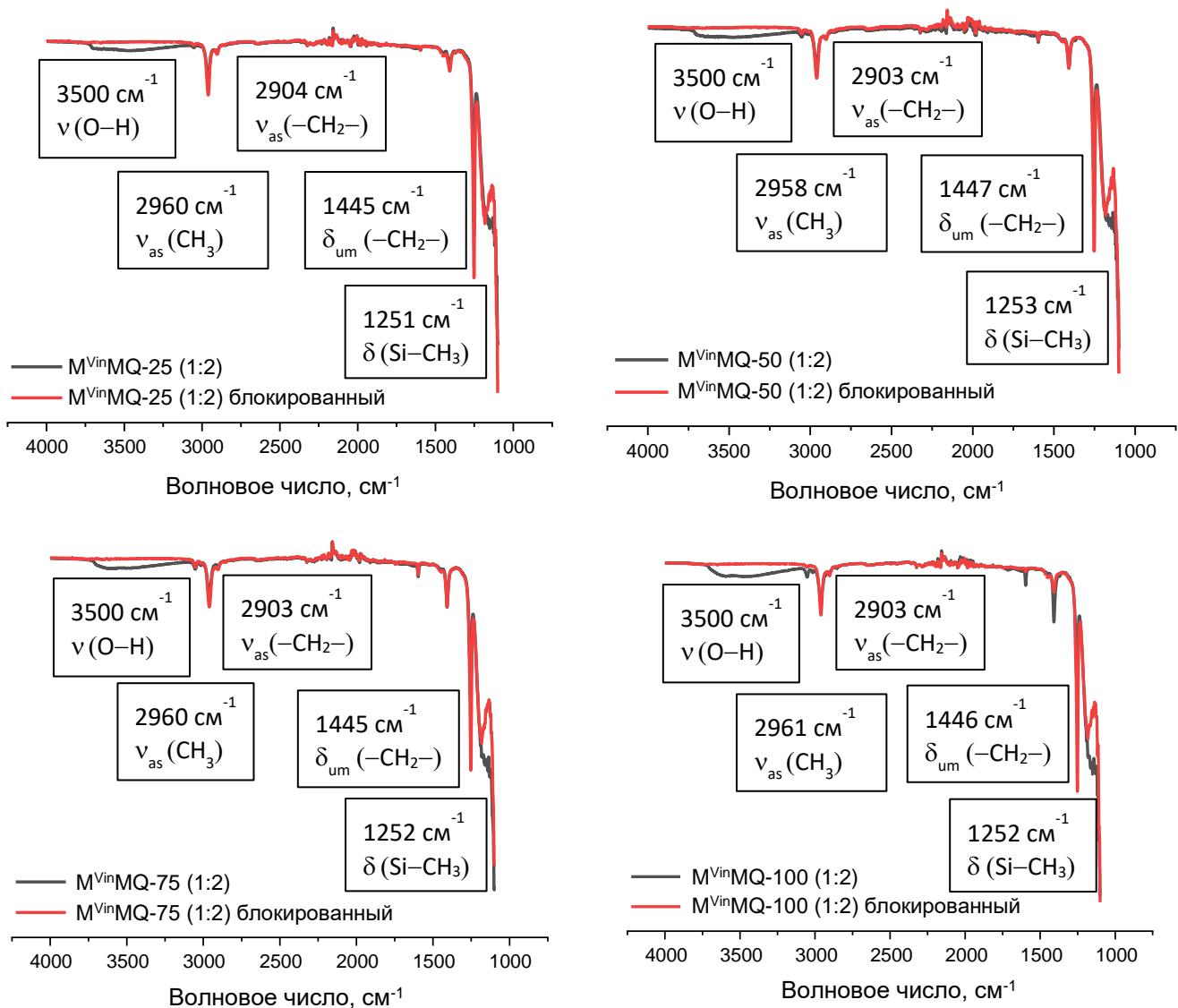


Рисунок 35 – ИК-спектры до и после блокирования $M^{Vin}MQ$ (1:2)

Таблица 14 – Состав и молекулярно-массовые характеристики $M^{Vin}MQ$

Образец	$M^{Vin}:M:Q:T^{OH}$ 1H	$M^{Vin}:M:Q:T^{OH}$ ^{29}Si	Молекулярно-массовые характеристики				OH [%]	Элементный анализ 1H ЯМР/Эксперимент		
			M_n	M_w	M_p	PDI		%C	%H	%Si
$M^{Vin}MQ-25$	0.25:0.75:1.5:0.21	0.26:0.75:1.1:0.69	1700	4800	1900	2.8	4.2	20.7/20.5	4.9/4.8	40.3/38.8
$M^{Vin}MQ-50$	0.5:0.5:1.2:0.4	0.54:0.5:1.14:0.58	1100	3200	1800	2.9	3.2	22.5/22.3	5.0/5.0	39.0/39.1
$M^{Vin}MQ-75$	0.75:0.25:1.15:0.53	0.75:0.24:1.12:0.68	1100	3000	1800	2.7	4.2	23.0/23.0	4.9/4.7	38.4/37.2
$M^{Vin}MQ-100$	1:0:1.3:0.55	1:0:1.02:0.81	1300	2900	1300	2.2	4.3	23.0/22.9	4.6/4.9	38.2/37.5

Полученные сополимеры дополнительно были исследованы с помощью твердотельной спектроскопии ЯМР ^{29}Si (Рисунок 36). На спектрах ЯМР ^{29}Si полученных сополимеров присутствуют сигналы в области 15 м.д., принадлежавшие концевым триметилсилильным звеньям (M-звенья), сигналы с $\delta_{\text{Si}} = 0$ м.д. принадлежат концевым винилдиметилсилокси-звеньям (M^{Vin} -звенья), сигналы в области -100 м.д. и -110 м.д. принадлежат силесеквиоксановому аналогу тетрафункционального Q-звена, содержащему одну гидроксильную группу (T^{OH} -звенья) и $\text{SiO}_{4/2}$ (Q-звенья) звеньям, соответственно. По соотношениям интегральных интенсивностей сигналов, соответствующих различным типам кремния, подтвердили структуру синтезированных сополимеров, которая соответствует расчетной. Результаты приведены в Таблица 14.

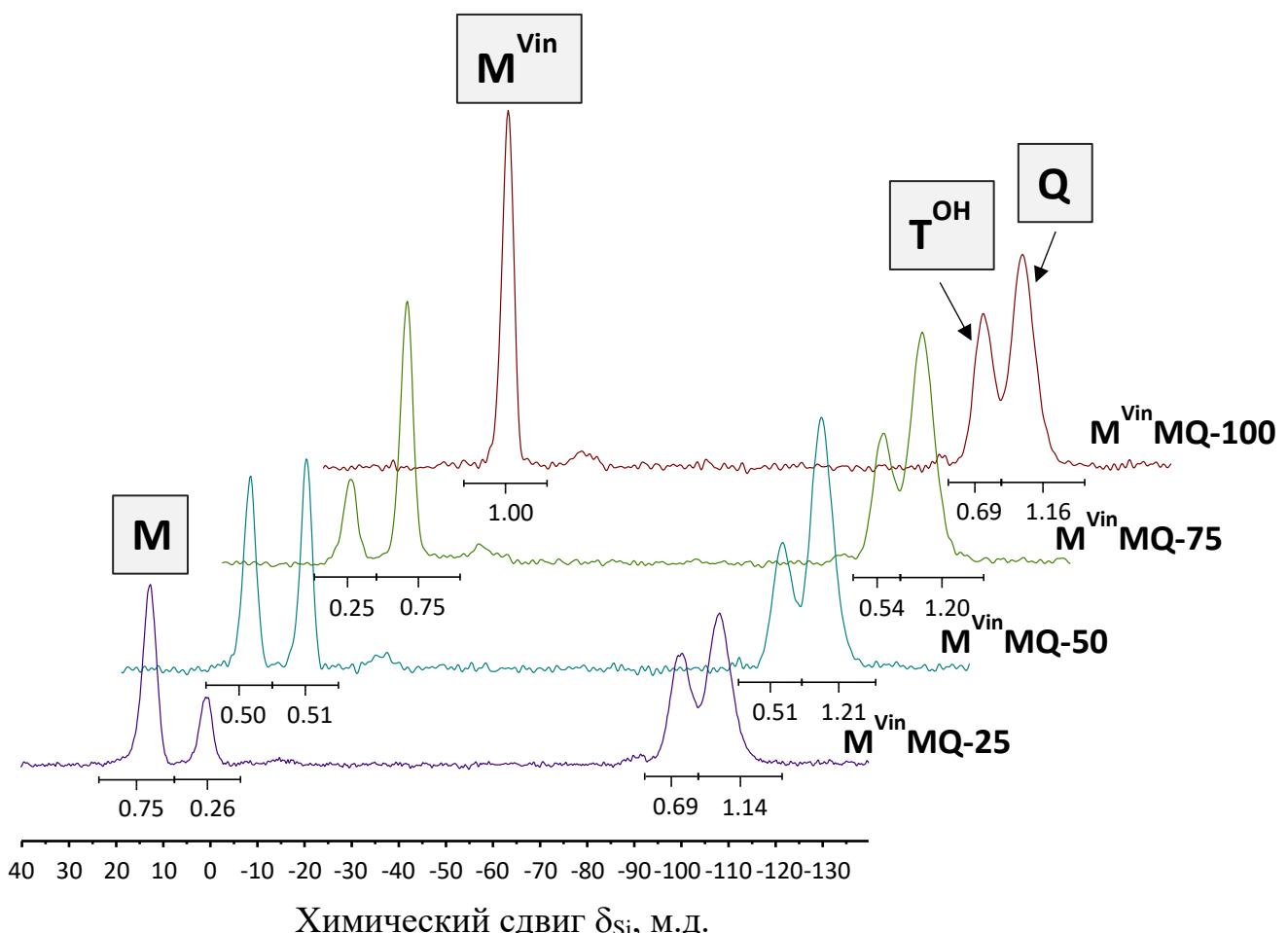


Рисунок 36 – Спектры твердотельного ЯМР ^{29}Si $\text{M}^{\text{Vin}}\text{MQ}$ -сополимеров

Таким образом, данные твердотельной спектроскопии ЯМР ^{29}Si подтверждает соответствие соотношения триметилсилильных и винилдиметилсилильных групп и звеньев М и Q-типа в составе сополимеров расчетному.

Молекулярную массу сополимеров оценивали с помощью гель-проникающей хроматографии (Рисунок 37).

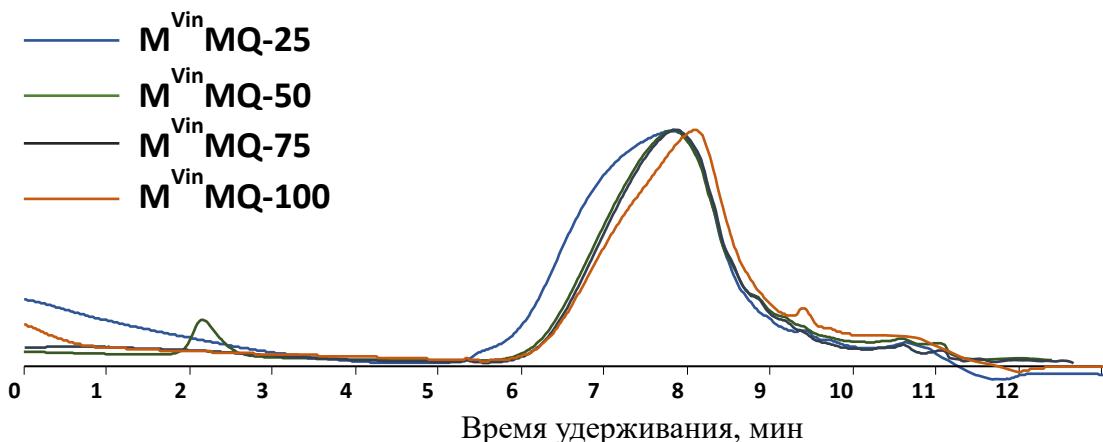


Рисунок 37 – Кривые $\text{M}^{\text{Vin}}\text{MQ}$ -сополимеров

По данным ГПХ видно, что ММ продуктов не зависимо от соотношения M^{Vin} -звеньев к М-звеньям достаточно близка между собой. Все сополимеры характеризуются молекулярной массой пика около 1800 Да и молекулярно-массовым распределением (PDI) в районе 2.7 (Таблица 14).

Блокированные сополимеры $\text{M}^{\text{Vin}}\text{MQ-50}$ и $\text{M}^{\text{Vin}}\text{MQ-100}$ были расфракционированы на preparativном ГПХ (Рисунок 38).

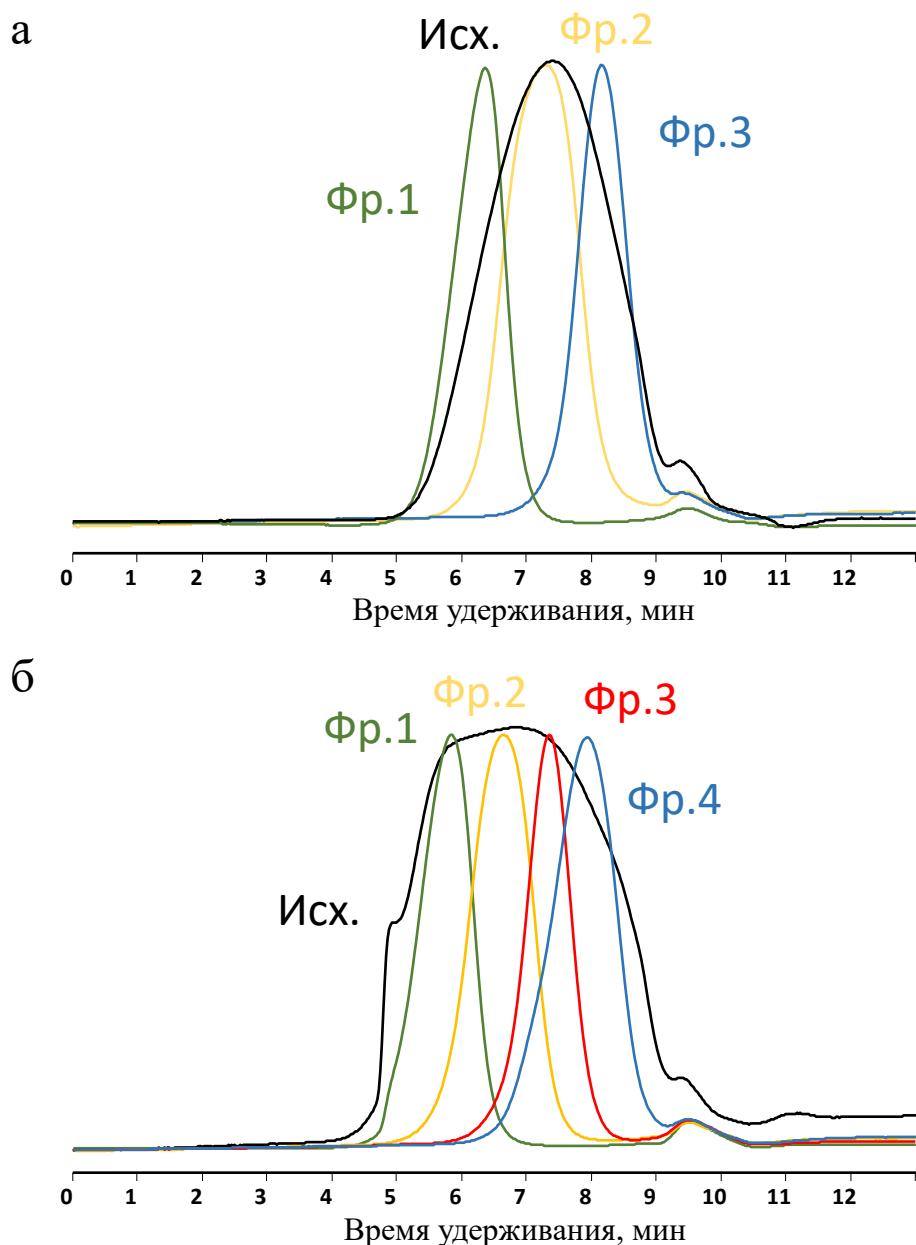


Рисунок 38 – Кривые ГПХ сополимеров $M^{Vin}MQ$ -50 (а) и $M^{Vin}MQ$ -100 (б)

Каждая фракция была сдана на элементный анализ. Соотношения масс фракций $M^{Vin}MQ$ -50 и $M^{Vin}MQ$ -100 составило 17,5/55/27,5 и 18/39/21/22 массовых частей, соответственно. Характеристики всех фракций представлены в Таблице 15, где $[\eta]$ – характеристическая вязкость, R – гидродинамический радиус, $M_{\text{пика}}$ – молекулярная масса пика, определенная по полистирольному стандарту, M_{η} – расчет молекулярной массы сополимеров методом универсальной калибровки.

Таблица 15 – Свойства фракций сополимеров $M^{Vin}MQ$ -50 и $M^{Vin}MQ$ -100

$M^{Vin}MQ$ -X	№ фракции	Выход фракции	$M_{пика}$ (ГПХ)	[η] [дл/г] толуол	R [нм]	M_{η}	Элементный анализ		
							экпер. теор.	C [%]	H [%]
$M^{Vin}MQ$ -50	1	17,5	15600	0.010	3.6	305100	23.5 20.3	5.4 4.3	38.5 40.6
	2	55	6400	0.012	2.2	54400	23.3 20.3	5.5 4.3	38.7 40.6
	3	27,5	2800	0.007	1.5	28700	25.7 20.3	6.1 4.3	37.3 40.6
$M^{Vin}MQ$ -100	1	18	26300	0.023	4.2	195300	23.4 22.5	5.0 4.2	38.4 39.4
	2	39	12400	0.018	3.2	116400	23.6 22.5	5.1 4.2	38.5 39.4
	3	21	6000	0.009	2.2	80100	24.8 22.5	5.4 4.2	37.4 39.4
	4	22	3500	0.008	1.6	34500	26.8 22.5	5.8 4.2	37.1 39.4

Полученные данные по фракционированию сополимеров и определению молекулярно-массовых характеристик коррелируют с литературными данными о композитной природе MQ-сополимеров [70, 172].

При изучении результатов фракционирования всех сополимеров (Таблица 15) было показано, что элементный состав высокомолекулярной и средней фракций для сополимеров $M^{Vin}MQ$ -50 и $M^{Vin}MQ$ -100 близок друг к другу, при этом элементный состав низкомолекулярной фракции обладает более высоким содержанием углеродной составляющей и пониженным значением кремниевой. Это свидетельствует о преобладании концевых триметил- и диметилвинилсилильных звеньев в низкомолекулярных фракциях, в то время как в более высокомолекулярных фракциях преобладает содержание ядра $SiO_{4/2}$.

Для полученных $M^{Vin}MQ$ -сополимеров были измерены значения характеристической вязкости $[\eta]$ при температуре 25 °C. Из Таблицы 15 видно, что

значения $[\eta]$ возрастают с увеличением молекулярной массы полимера. В то же время малые значения вязкости указывают на плотную глобулярную форму макромолекул.

С использованием данных ГПХ и значений $[\eta]$ в толуоле были вычислены гидродинамический радиус R и средневязкостная молекулярная масса M_η сополимеров по методу универсальной калибровки [164]. В Таблице 15 представлены рассчитанные значения молекулярных характеристик в сравнении с $M_{\text{пика}}$ (ГПХ).

Исследование возможностей метода для получения винилсодержащих MQ-сополимеров с регулируемым содержанием M- и Q-звеньев проводили на примере $M^{\text{Vin}}MQ-50$ с соотношением M/Q-звеньям, равным 1/1 и 1/3 аналогично сополимеру с соотношением 1/2.

По данным ИК-спектроскопии видно, что с увеличением количества Q - звеньев растет количество гидроксильных групп в продукте – увеличивается интенсивность полосы поглощения в области 3500 см^{-1} (Рисунок 39). Так, количество гидроксильных групп в сополимерах $M^{\text{Vin}}MQ-50$ с соотношением звеньев M:Q 1:1 и 1:3 составило 2,5 % и 5,3 %, соответственно (Таблица 16). По данным ГПХ видно, что с увеличением количества Q-звеньев закономерно увеличивается молекулярная масса и индекс полидисперсности (Рисунок 40, Таблица 16).

Структура сополимеров MQ с соотношением звеньев M/Q от 1/1 до 1/3 соответствует расчетной.

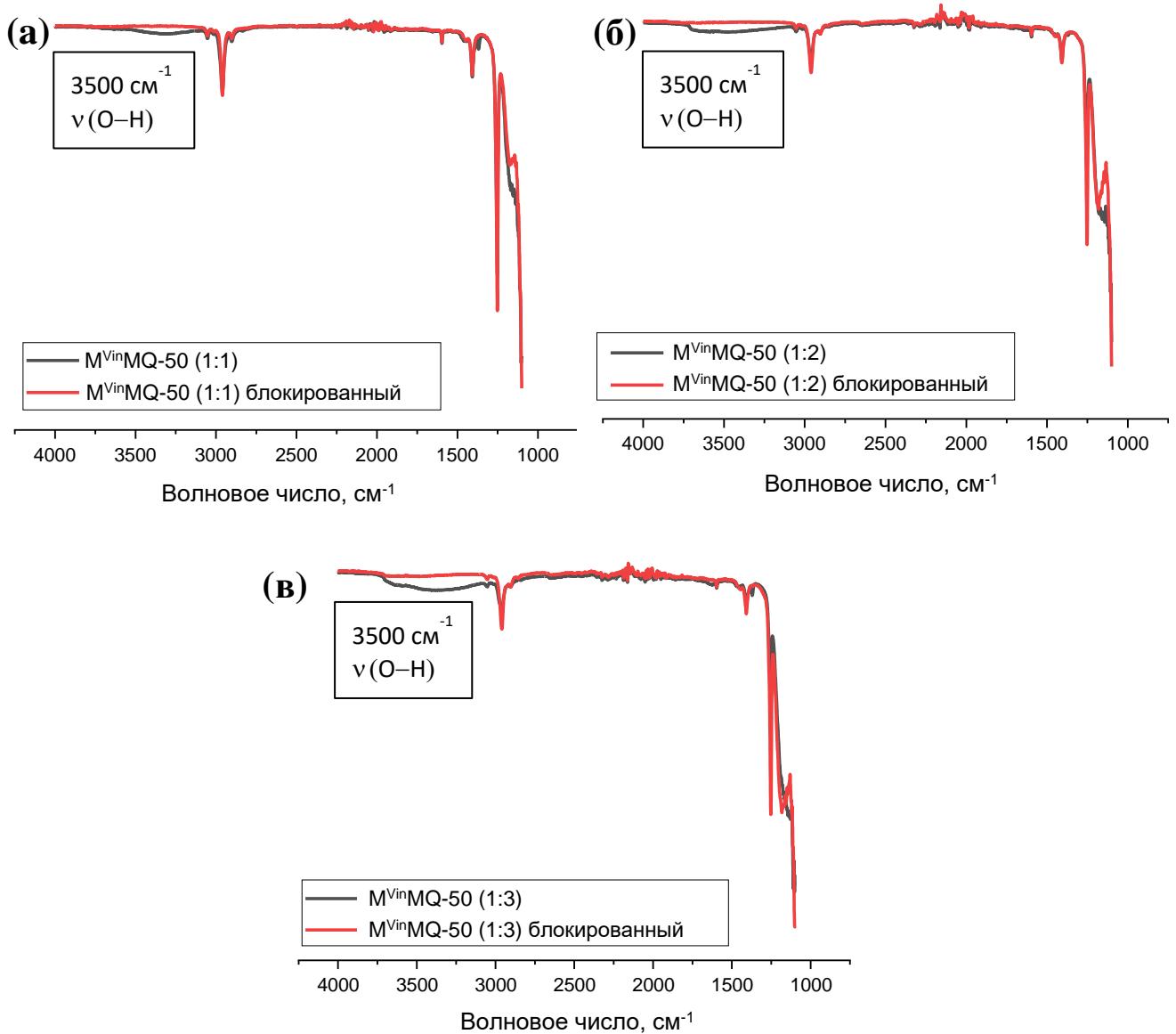


Рисунок 39 – ИК-спектры до и после блокирования (а) $M^{Vin}MQ-50$ (1:1); (б) $M^{Vin}MQ-50$ (1:3)

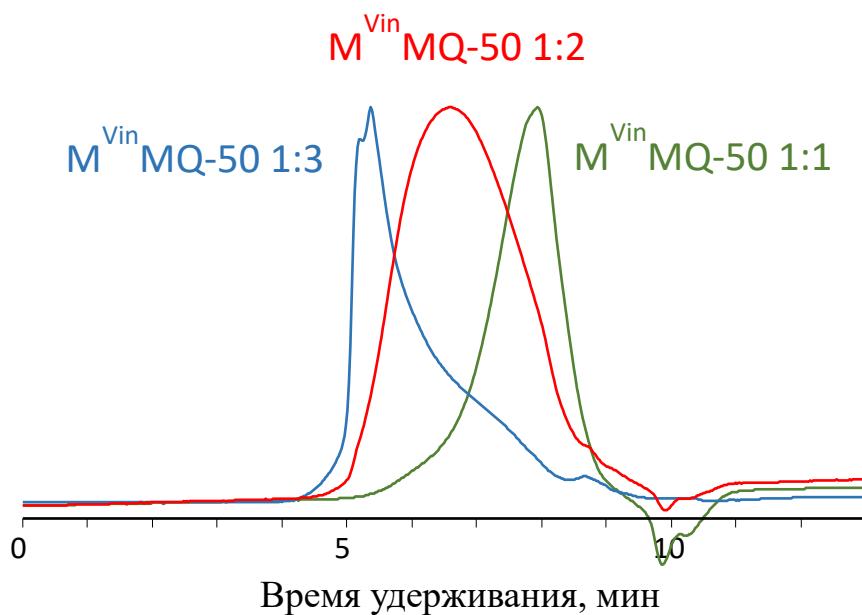


Рисунок 40 – Кривые ГПХ $M^{Vin}MQ-50$ с соотношением звеньев $M:Q$ 1:1, 1:2, 1:3, соответственно

Таблица 16 – Характеристики $M^{Vin}MQ-50$ с соотношением M к Q 1:1, 1:2, 1:3

Образец	$M^{Vin}:M:Q:T^{OH}$ по ЯМР 1H	Молекулярно-массовые характеристики				OH [%]	Элементный анализ		
		M_n	M_w	M_p	PDI		<u>экпер.</u>	<u>теор.</u>	
$M^{Vin}MQ-50$ (1:1)	0.5:0.53:0.78:0.22	1500	2600	1100	1.7	2.5	$\frac{28.6}{27.9}$	$\frac{6.1}{6.1}$	$\frac{37.9}{38.1}$
$M^{Vin}MQ-50$ (1:2)	0.5:0.5:1.6:0.4	1100	3200	1800	2.9	3.2	$\frac{22.3}{20.3}$	$\frac{5.0}{4.3}$	$\frac{39.1}{40.6}$
$M^{Vin}MQ-50$ (1:3)	0.5:0.5:2.15:0.85	16300	80400	10900	4.9	5.3	$\frac{17.5}{15.7}$	$\frac{4.1}{3.4}$	$\frac{38.1}{41.9}$

Таким образом, было показано, что поликонденсация в активной среде позволяет регулировать структуру MQ-сополимеров, содержание винилфункциональных групп и M- и Q-звеньев.

Методом ТГА оценили термическую (в аргоне) и термоокислительную (на воздухе) стабильность полученных MQ – сополимеров (1:2) (Рисунок 41).

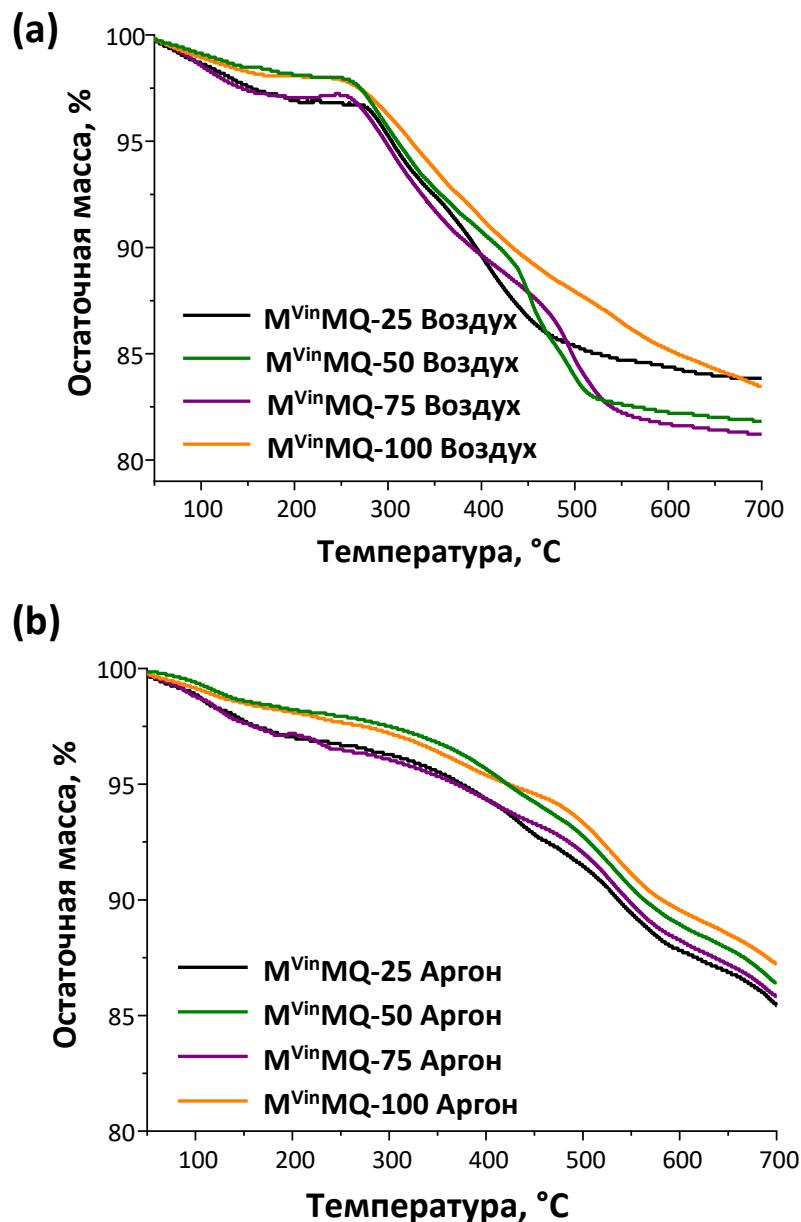


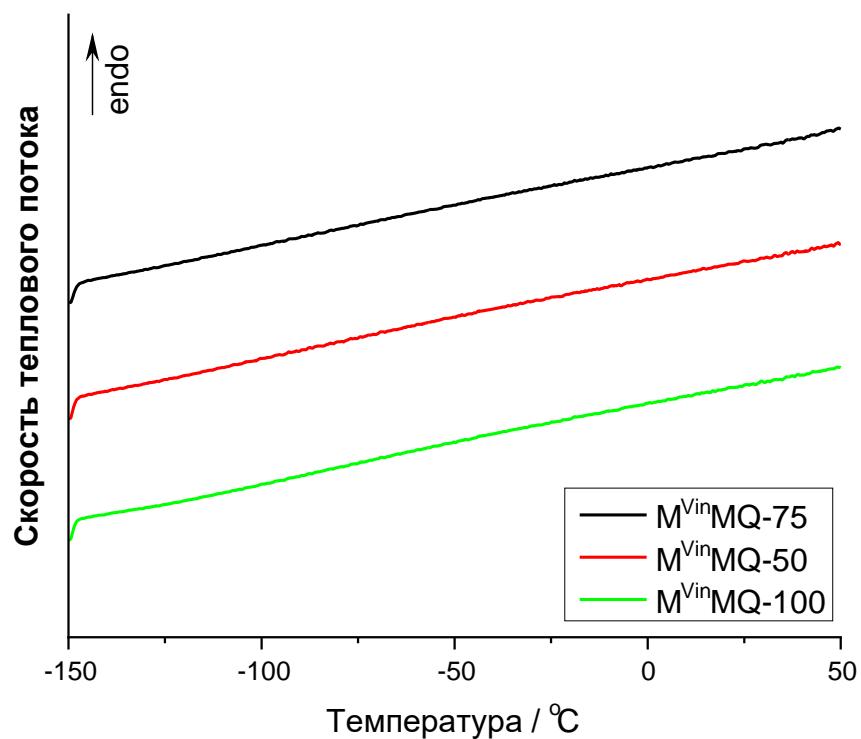
Рисунок 41 – Кривые ТГА в воздухе (а) и аргоне (б) $M^{Vin}MQ$ -сополимеров

На основе данных ТГА при нагревании на воздухе и в аргоне можно сделать выводы о том, что температуры 5 % потери массы ($T_{5\%}$) для всех образцов находятся выше 295°C и 365°C, соответственно (Таблица 17). Сополимеры MQ показывают достаточно высокие значения коксового остатка при 800 °C (более 80 %).

Таблица 17 – Данные ТГА $M^{Vin}MQ$ -сополимеров

$M^{Vin}MQ-X$	$T_{5\%}$ [°C]		Коксовый остаток [%]
	Воздух	Аргон	
$M^{Vin}MQ-25$	305	375	84
$M^{Vin}MQ-50$	310	423	82
$M^{Vin}MQ-75$	297	368	81
$M^{Vin}MQ-100$	325	424	84

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (Рисунок 42) определяли фазовое состояние полученных продуктов. По термограммам не наблюдается фазового перехода ни для одного из сополимеров, что может свидетельствовать о том, что температура стеклования таких продуктов находится выше температуры разложения.

Рисунок 42 – Данные ДСК сополимеров $M^{Vin}MQ-50$, $M^{Vin}MQ-75$ и $M^{Vin}MQ-100$ (1:2)

Таким образом, показано, что поликонденсация в активной среде является перспективным методом получения функциональных MQ-сополимеров, позволяющая регулировать как соотношение M- и Q-звеньев от 1 к 1 до 1 к 3 соответственно, так и количество винильных групп. Показано, что количество гидроксильных групп в синтезированных сополимерах закономерно увеличивается с ростом Q - звеньев в составе. Все сополимеры проявляют термическую стабильность до 295°C и термоокислительную до 365°C.

**3.3 Химическая модификация тиолами
поли(диметил)(метилвинил)силоксанов и винилсодержащих MQ-
сополимеров**

Модификацию полученных винилсодержащих сополимеров линейного и наногелевого строения, синтез которых описан выше, осуществляли с помощью реакции гидротиолирования по радикальному механизму. Процесс проводили в среде ТГФ при фотохимическом инициировании. В качестве источника УФ-излучения использовали УФ лампу с максимумом эмиссии на длине волны 365 нм, а в качестве сенсибилизатора - бензофенон. Реакционную смесь облучали в непосредственной близости от стенки колбы.

В качестве модифицирующих агентов для введения атомов серы в структуру сополимеров были использованы как коммерчески доступные соединения, так и синтезированные. В качестве коммерчески доступных соединений были использованы тиоуксусная кислота, 1-декантиол, 1-бутантиол, циклогексилмеркаптан (Рисунок 43). Дополнительно был синтезирован 3-меркаптопропилонитрил.

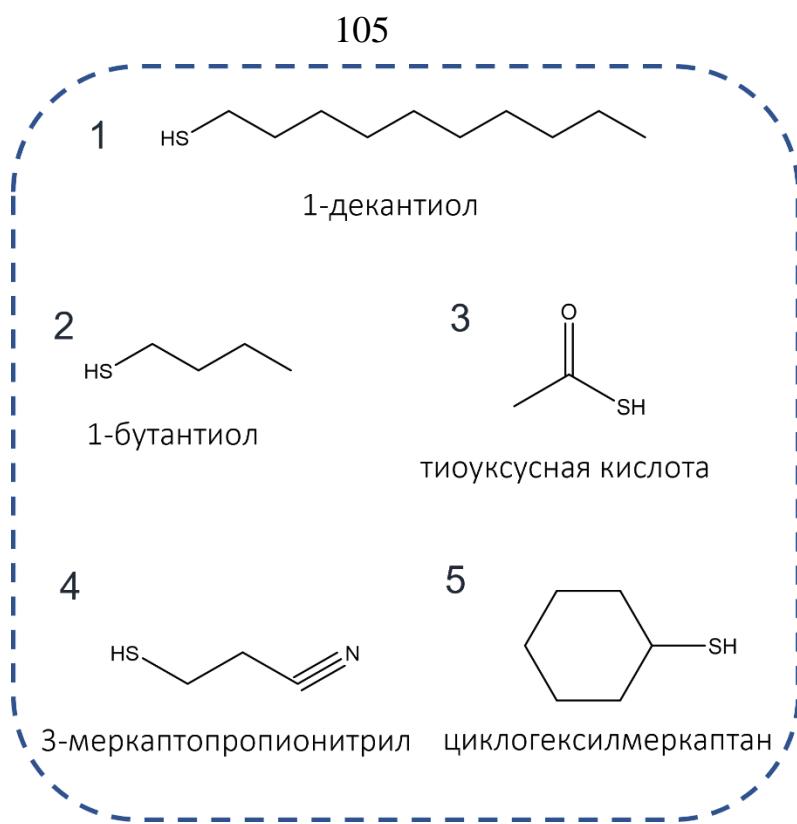


Рисунок 43 – Модифицирующие агенты для ПДМС

Синтез 3-меркаптопропионитрила проводили взаимодействием акрилонитрила и гидросульфида натрия [173, 174] по следующей схеме, представленной на Рисунок 44.

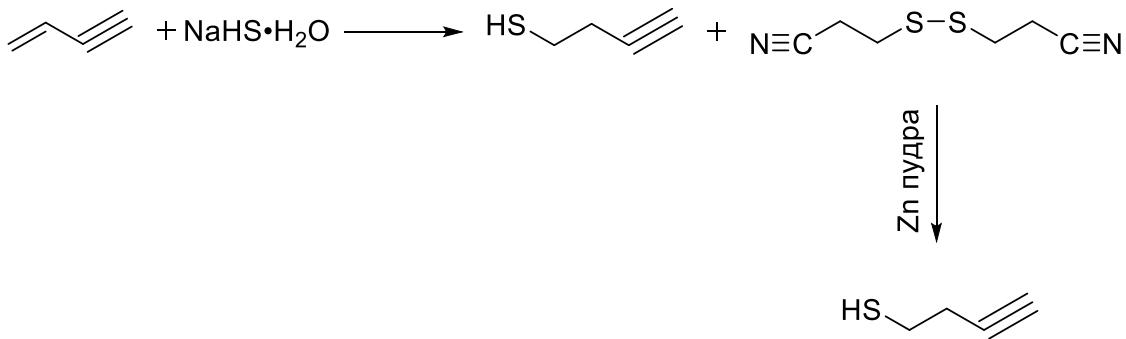


Рисунок 44 – Схема получения 3-меркаптопропионитрила

Анализ полученного продукта после первой стадии проводили с помощью спектроскопии ЯМР ^1H (Рисунок 45). На спектре наблюдается сигнал с $\delta_{\text{H}} = 1,8$ м.д. принадлежащий протонам меркаптогруппы и сигналы $\delta_{\text{H}} = 2,7$ м.д., принадлежащие протонам метиленовой группы. По соотношению интегральных интенсивностей сигналов меркаптогруппы к метиленовым группам видно, что количество CH_2 -групп завышено. Это связано с образованием дисульфида в процессе синтеза.

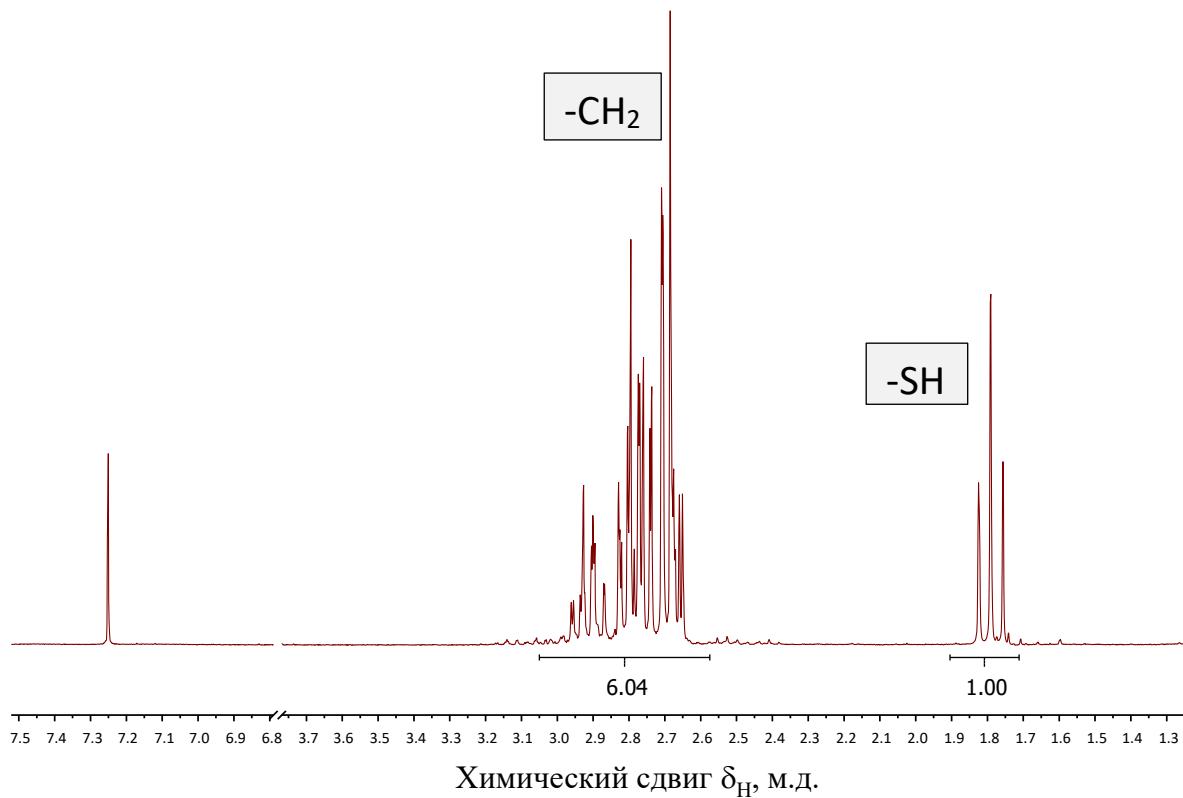


Рисунок 45 – Спектр ЯМР ^1H продукта реакции взаимодействия акрилонитрила и гидросульфида натрия

В связи с этим проводили дополнительно стадию восстановления дисульфида с последующим анализом продукта методом спектроскопии ЯМР ^1H (Рисунок 46). Из спектра видно, что соотношение интегральных интенсивностей протонов SH- группы к CH₂- группе равно 1 к 4, что соответствует расчетным значениям.

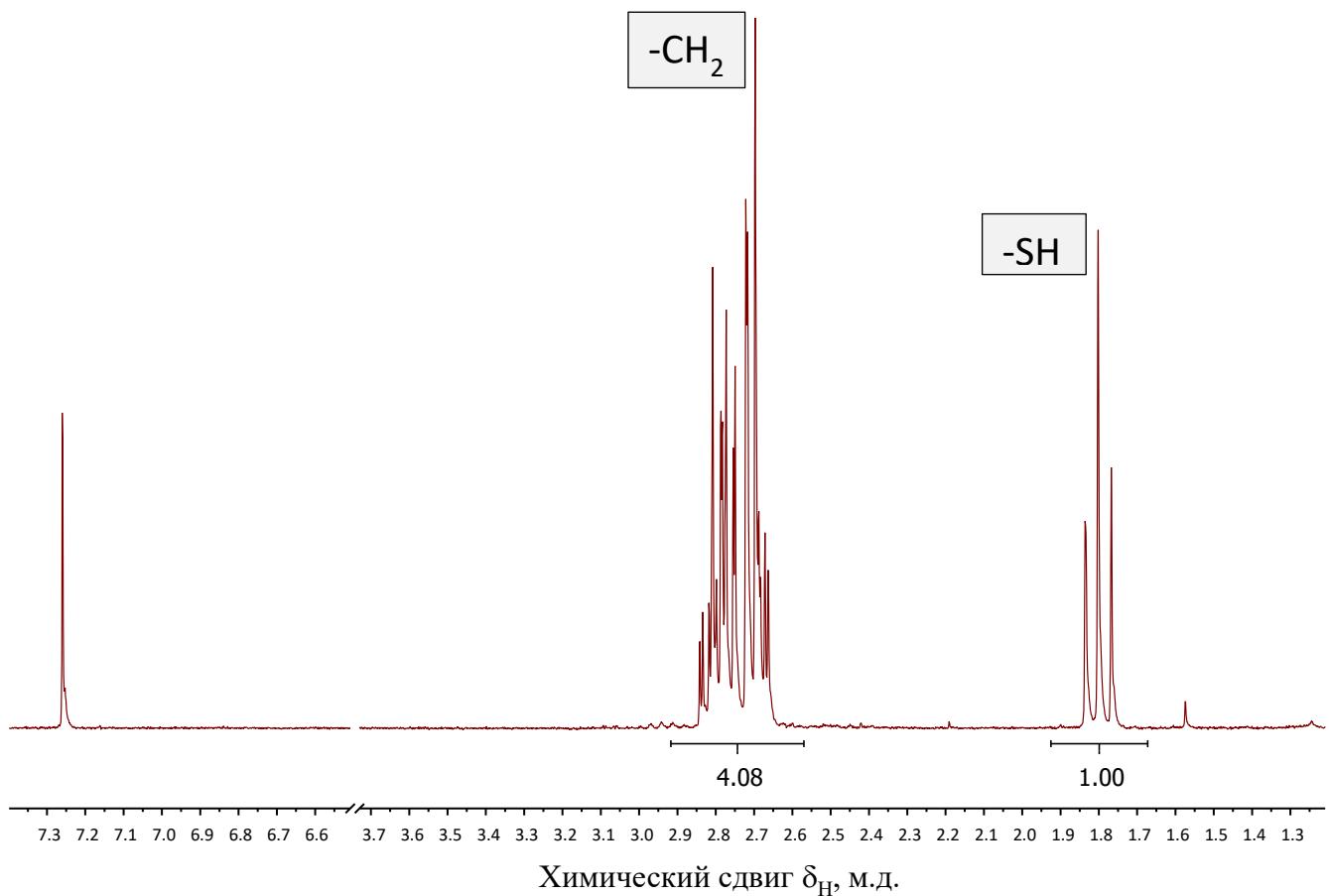


Рисунок 46 – Спектр ЯМР ^1H 3-меркаптопропилонитрила после реакции восстановления

Далее проводили модификацию полученных поли(диметил)(метилвинил)силоксанов с содержанием функциональных групп от 25 мол. % до 50 мол. % (Рисунок 47).

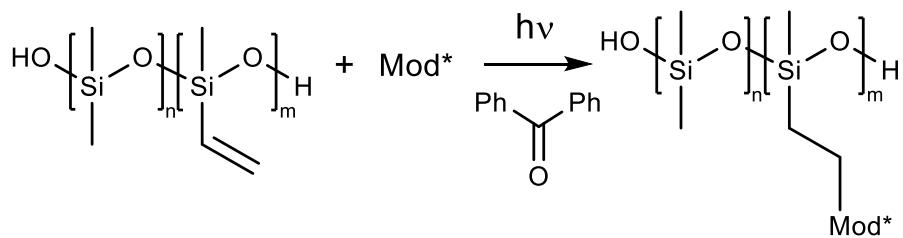


Рисунок 47 – Общая схема модификации поли(диметил)(метилвинил)силоксанов серусодержащими соединениями

Серусодержащие производные были получены в условиях фотохимического инициирования УФ излучением в среде ТГФ в присутствии бензофенона. Контроль за реакцией вели с помощью спектроскопии ЯМР ^1H по исчезновению сигналов протонов винильной группы в области 5,77 – 6,10 м.д. Реакцию проводили в

течение 4 часов, после чего продукты были выделены и охарактеризованы методом спектроскопии ЯМР ^1H . Выход модифицированных ПДМС – количественный.

На Рисунке 48 в качестве примера представлены спектры ЯМР ^1H для модифицированных ПДМС-25-Vin полимеров с соотнесением сигналов. Данные спектры являются репрезентативными для всех полученных полимеров и отражают полноту модификации. На всех спектрах отсутствуют сигналы протонов непрореагировавших винильных групп в области 5,77 – 6,10 м.д.

На спектрах ЯМР ^1H полученных полиди(диметил)(метилвинил)силоксанов, модифицированных 1-декантиолом (Рисунок 48 (1)) и 1-бутнтиолом (Рисунок 48 (2)), наблюдаются сигналы протонов с $\delta_{\text{H}} = 0.1$ м.д., принадлежащие метильным группам у атома кремния, в области 0.8-1.0 м.д. происходит наложение сигналов протонов группы $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ и $-\text{Si}-\text{CH}_2-$. Область с $\delta_{\text{H}} = 1.3$ м.д. характерна для протонов метиленовых групп, сигнал протонов метиленовой группы, находящейся ближе к атому серы смещен в более слабое поле и находится в области 1.5-1.7 м.д. Протоны группы $-\text{S}-\text{CH}_2-$ наблюдаются в области 2.4-2.7 м.д.

Соотношение интегральных интенсивностей протонов метильных и метиленовых групп у атома кремния, а также $-\text{CH}_2-$ групп в тиоалкильном спейсере, находящихся как у атомов S, так и в срединном положении, а также метильных групп в тиоалкильного производного соответствует расчетному.

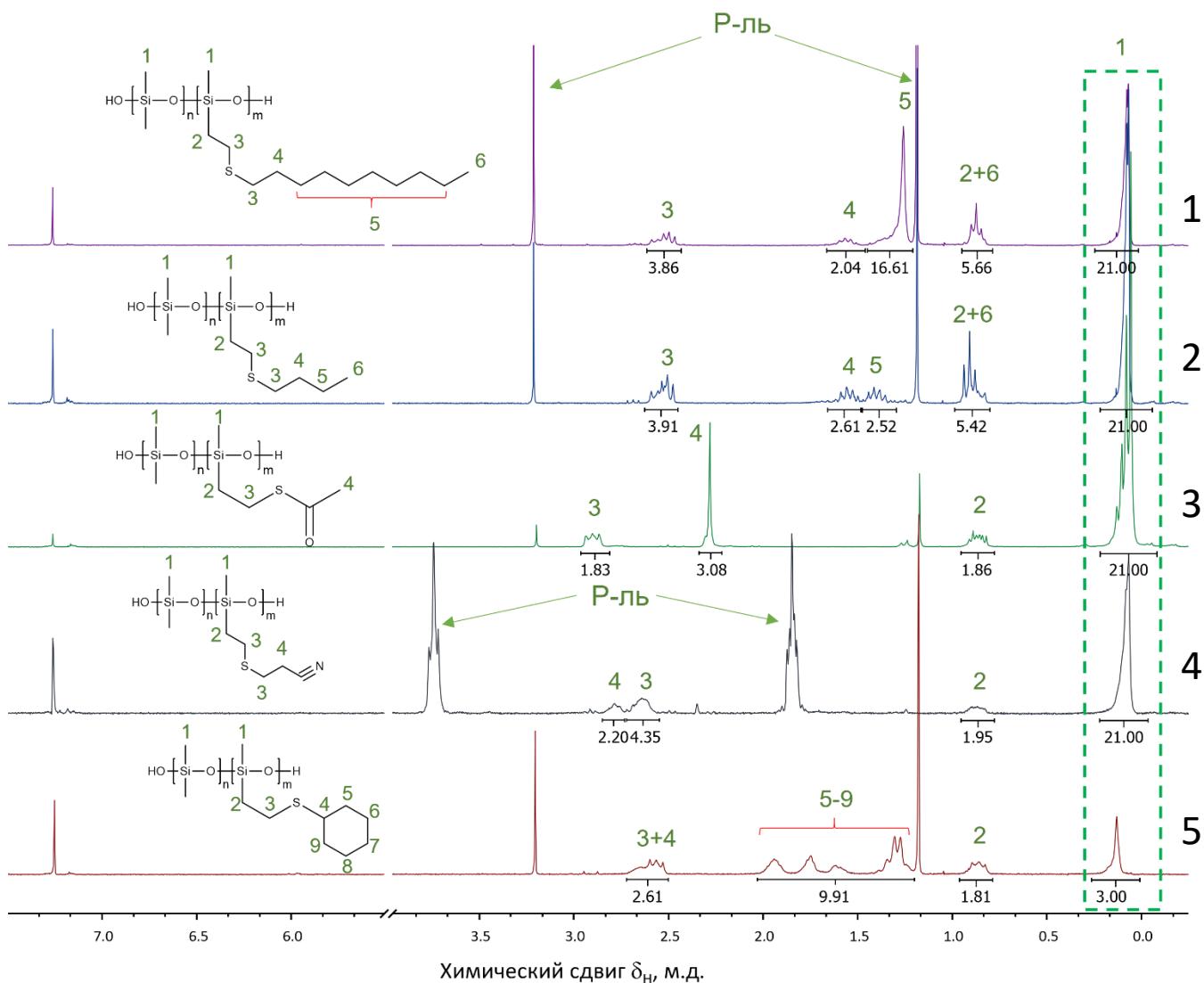


Рисунок 48 – Спектры ЯМР ^1H сополимеров ПДМС-25-Vin (1-4) и ПДМС-100-Vin (5), модифицированных серусодержащими соединениями

На спектре продукта, модифицированного тиоуксусной кислотой (Рисунок 48 (3)) также присутствуют сигналы протонов с $\delta_{\text{H}} = 0.1$ м.д. и в области 0.8-1.0 м.д., принадлежащие метильной и метиленовой группам у атома кремния, соответственно. Сигнал с $\delta_{\text{H}} = 2.25$ м.д. принадлежит метильной группе тиоацетокси производного. Метиленовая группа у атома серы имеет химический сдвиг в области 2.75-2.85 м.д.

По соотношению интегральных интенсивностей протонов метильных групп тиоацетокси группы, а также $-\text{CH}_2-$ групп у атома кремния доказали соответствие структуры полученного соединения расчетным данным.

В случае модификации 3-меркаптопропионитрилом (Рисунок 48 (4)), аналогичные сдвиги имеют сигналы метильной и метиленовой группам у атома

кремния ($\delta_H = 0.1$ м.д. и 0.9 м.д.). Также на спектре наблюдаются сигналы в области $2.5 - 2.75$ м.д., характерные для протонов метиленовых групп у атома серы. Сигнал с $\delta_H = 2.6$ м.д. принадлежит протонам $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$.

Аналогично подтверждали структуру полученного соединения по соотношению интегральных интенсивностей сигналов протонов метиленовых групп 3-меркаптопропионитрила и метильных и метиленовых групп у атома кремния.

На спектре ЯМР ^1H полученных полиди(диметил)(метилвинил)силоксанов, модифицированных циклогексилмеркаптаном (Рисунок 48 (5)), наблюдается сигнал с $\delta_H = 0.1$ м.д., принадлежащие $-\text{CH}_3$ группам у атома кремния, сигнал в области $0.8-1.0$ м.д. относится к протонам $-\text{Si}-\text{CH}_2$. Область $1.2-2.0$ м.д. характерна для протонов циклогексильной группы (5-9 на Рисунке 48 №5). Сигналы протонов у атома серы находятся в области $2.5-2.75$ м.д. Интегральные интенсивности сигналов соответствуют расчетному количеству протонов в продукте.

Для демонстрации возможности использования синтезированных MQ-сополимеров с содержанием винильных групп от 25 мол. % до 100 мол. %, способных к дальнейшим химическим превращениям, также проводили их модификацию серусодержащими соединениями по реакции гидротиолирования (Рисунок 49) 1-декантиолом, тиоуксусной кислотой и 3-меркаптопропионитрилом (Рисунок 50).

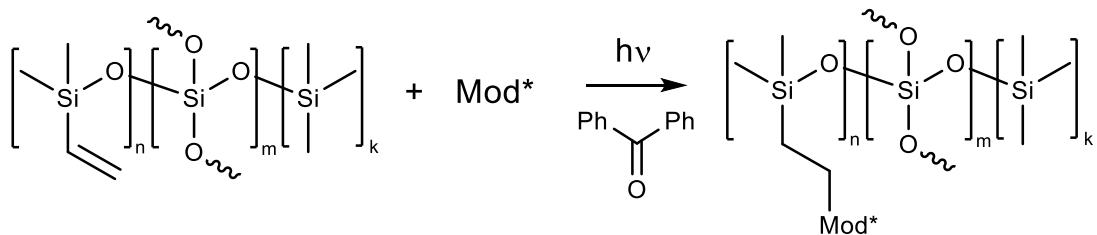


Рисунок 49 – Общая схема модификации $\text{M}^{\text{Vin}}\text{MQ}$ -сополимеров

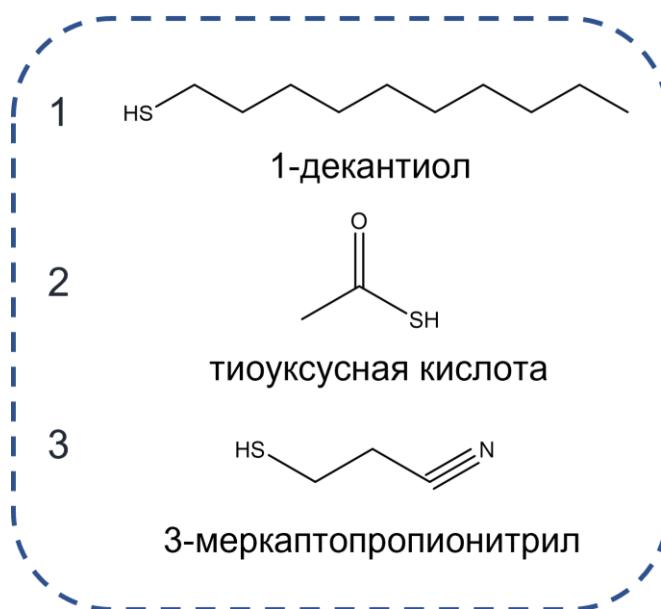


Рисунок 50 – Модифицирующие агенты для MQ-сополимеров

Тиопроизводные были получены в условиях фотохимического инициирования УФ излучением в среде МТБЭ в присутствии бензофенона. Контроль за реакцией вели с помощью спектроскопии ^1H ЯМР по исчезновению сигналов протонов винильной группы в области 5,77 – 6,10 м.д. (Рисунок 51) Проводили реакцию в течение 4 часов, после чего продукты были выделены и охарактеризованы спектроскопией ЯМР ^1H . Выход сополимеров MQ – количественный. На Рисунке 51 также представлены спектры ЯМР ^1H для модифицированных продуктов с соотнесением сигналов. Все интегральные интенсивности сигналов соответствуют их содержанию в соединениях.

На спектрах ЯМР ^1H полученных $\text{M}^{\text{Vin}}\text{MQ}$ -сополимеров, модифицированных 1-декантиолом (Рисунок 51 (1)), наблюдаются сигналы протонов с $\delta_{\text{H}} = 0.1$ м.д., принадлежащие метильным группам у атома кремния в концевых trimethylsilylных (M-звенья) и dimethylvinylsilylных (M^{Vin} -звенья) звеньях, в области 0.8-1.0 м.д. происходит наложение сигналов протонов группы $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ и $-\text{Si}-\text{CH}_2$. Область с $\delta_{\text{H}} = 1.3$ м.д. характерна для протонов метиленовых групп. В более слабое поле смещен сигнал протонов метиленовой группы у атома серы тиодецильного производного, находящийся в области 1.5-1.7 м.д. Протоны группы $-\text{S}-\text{CH}_2-$ наблюдаются в области 2.4-2.7 м.д.

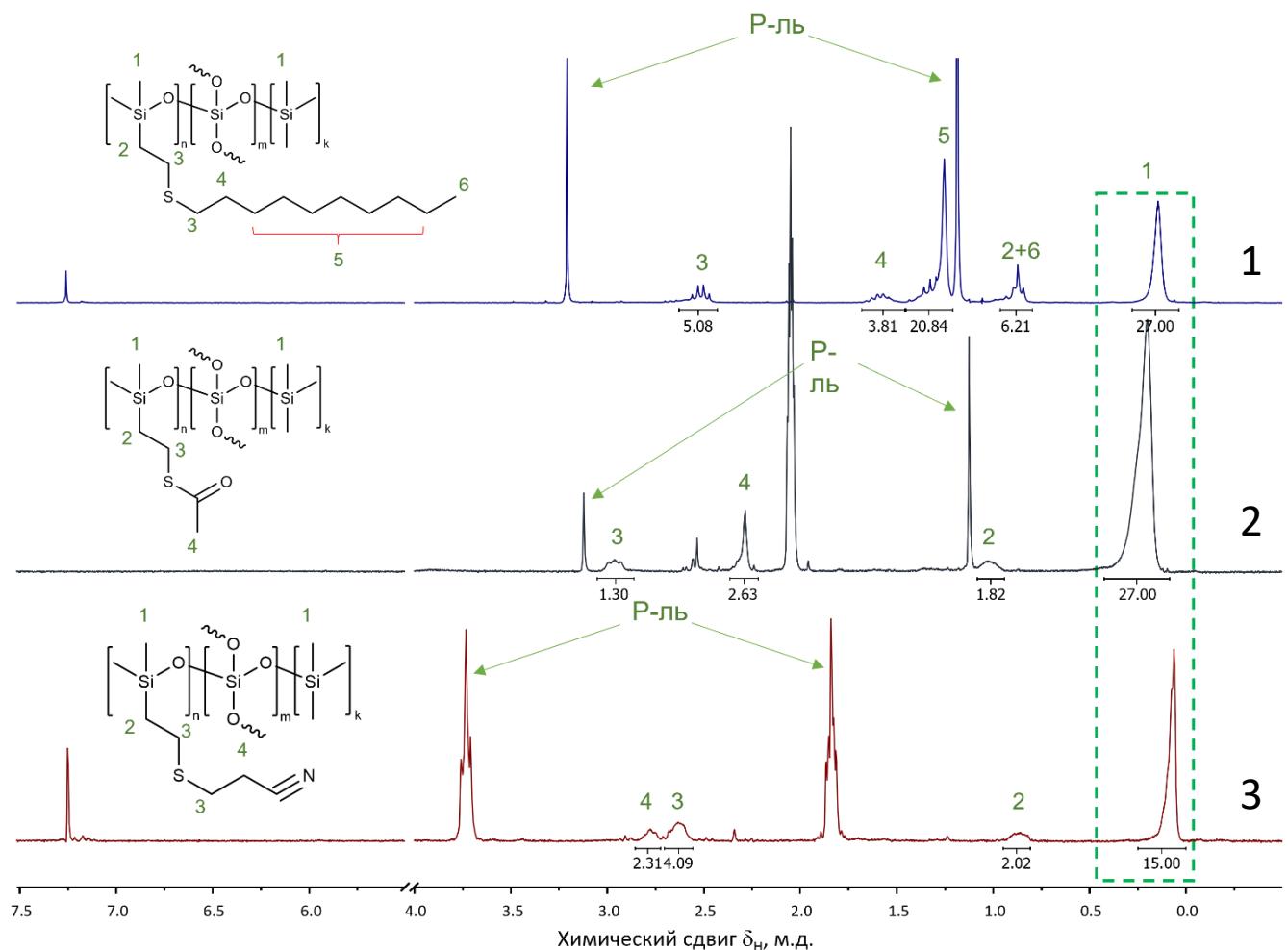


Рисунок 51 – Спектры ЯМР ^1H сополимеров $\text{M}^{\text{Vin}}\text{MQ-25}$ и $\text{M}^{\text{Vin}}\text{MQ-50}$, модифицированных серусодержащими соединениями

Соотношение интегральных интенсивностей протонов $-\text{Si-CH}_3$ группы и метиленовых групп у атома кремния к $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ группам в тиодецильного спейсера соответствует расчетному.

На спектре сополимера MQ, модифицированного тиоуксусной кислотой (Рисунок 51 (2)) также присутствуют сигналы протонов с $\delta_{\text{H}} = 0.1$ м.д. и в области 0.8-1.0 м.д., принадлежащие $-\text{Si-CH}_3$ и $-\text{Si-CH}_2-$ группам у атома кремния, соответственно. Сигнал с $\delta_{\text{H}} = 2.25$ м.д. принадлежит метильной группе тиоацетокси производного. Метиленовая группа у атома серы имеет химический сдвиг в области 2.75-2.85 м.д.

Соотношение интегральных интенсивностей протонов метильных групп от тиоуксусной кислоты, а также $-\text{Si-CH}_3$ и $-\text{Si-CH}_2-$ групп у атома кремния доказали соответствие структуры полученного соединения расчетным данным.

При модификации $M^{Vin}MQ$ -сополимеров 3-меркаптопропионитрилом (Рисунок 51 (3)), сигналы метильной и метиленовой группам у атома кремния имеют сдвиги $\delta_H = 0.1$ м.д. и 0.9 м.д., соответственно. Также на спектре наблюдаются сигналы в области $2.5 - 2.75$ м.д., характерные для протонов $-S-\underline{CH}_2$. Сигнал с $\delta_H = 2.6$ м.д. принадлежит протонам $-\underline{CH}_2-\underline{CH}_2-CN$. Соотношение интегральных интенсивностей соответствует расчетному.

Таким образом, был получен ряд серусодержащих ПДМС полимеров с регулируемым содержанием модифицированных звеньев. Показано, что модификация сополимеров идет полностью, о чем свидетельствуют данные спектроскопии ЯМР 1H .

3.4 Получение и свойства композитов на основе высокомолекулярного ПДМС и серусодержащих MQ-сополимеров и ПДМС

На следующем этапе нами была исследована возможность получения молекулярных ПДМС/MQ-композитов с использованием синтезированных серусодержащих ПДМС и MQ-сополимеров в качестве модификаторов для регулирования диэлектрических и механических характеристик.

В качестве основы была выбрана композиция на основе высокомолекулярного термостойкого ПДМС каучука марки СКТ, предварительно модифицированного по концам 3-аминопропилтриэтиоксисиланом (АГМ-9), и триметилсилильного MQ-сополимера с соотношением M/Q, равным $1/2$, в качестве сшивающего агента и наполнителя. [175] Были получены композиции с соотношением ПДМС/MQ, равным $1/0.2$ и $1/0.4$ массовых частей до и после термообработки. В Таблице 18 (№1-4) приведены значения диэлектрической проницаемости и механических характеристик немодифицированных композитов, которые демонстрируют низкие значения диэлектрической проницаемости $2.3 - 2.6$, высокие значения обратимой деформации $- 700 - 1200 \%$, предела прочности на разрыв от 1 до 3 МПа и модуля Юнга от 0.62 до 1.5 МПа в зависимости от содержания MQ-сополимера и термообработки.

Таблица 18 – Состав ПДМС/МQ композиций с ПДМС модификаторами и их физико-механические показатели

№	Состав композиции			ε_r (10^3 Гц)	ε [%]	σ [МПа]	Y [МПа]
	СКТ-АГМ-9 [ч]	МQ [ч]	ПДМС-Х-XX [ч]				
1	1	0.2	-	2.32	820 ± 170	1.02 ± 0.33	0.62 ± 0.10
2	1	0.2 (T)	-	2.60	830 ± 120	2.10 ± 0.51	0.72 ± 0.03
3	1	0.4	-	2.36	1200 ± 40	2.48 ± 0.13	1.09 ± 0.09
4	1	0.4 (T)	-	2.60	700 ± 130	3.09 ± 0.87	1.35 ± 0.20
			ПДМС-ТАА-25				
5	0.99	0.2	0.01	2.2	1360 ± 300	1.76 ± 0.84	0.69 ± 0.10
6	0.95	0.2	0.05	3.4	1130 ± 200	1.23 ± 0.56	0.48 ± 0.03
7	0.90	0.2	0.10	3.6	1460 ± 160	1.20 ± 0.33	0.32 ± 0.08
			ПДМС-ТАА-50				
8	0.99	0.2	0.01	2.5	1320 ± 280	1.51 ± 0.52	0.64 ± 0.05
9	0.95	0.2	0.05	3.4	1750 ± 160	1.68 ± 0.64	0.30 ± 0.01
10	0.90	0.2	0.10	-	-	-	-
			ПДМС-but-50				
11	0.99	0.2	0.01	3.3	1360 ± 140	1.94 ± 0.45	0.76 ± 0.07
12	0.95	0.2	0.05	3.7	1300 ± 100	2.05 ± 0.16	0.69 ± 0.04
13	0.90	0.2	0.10	3.0	1100 ± 100	1.56 ± 0.34	0.56 ± 0.09
			ПДМС-but-100				
14	0.99	0.2	0.01	2.9	1400 ± 150	2.31 ± 0.15	0.80 ± 0.03
15	0.95	0.2	0.05	2.7	1560 ± 210	2.35 ± 0.27	0.69 ± 0.03
16	0.90	0.2	0.10	2.5	1050 ± 300	1.59 ± 0.36	0.77 ± 0.03
			ПДМС-СН-25				
17	0.99	0.2	0.01	3.1	1500 ± 170	2.41 ± 1.15	0.73 ± 0.22
18	0.95	0.2	0.05	2.7	1350 ± 230	1.01 ± 0.03	0.46 ± 0.07
19	0.90	0.2	0.10	4.4	1950 ± 230	1.07 ± 0.14	0.32 ± 0.02
			ПДМС-СН-50				
20	0.99	0.2	0.01	2.8	1780 ± 60	1.65 ± 0.05	0.58 ± 0.02
21	0.95	0.2	0.05	3.2	1660 ± 80	1.54 ± 0.08	0.63 ± 0.04
22	0.90	0.2	0.10	4.0	1720 ± 150	1.66 ± 0.12	0.54 ± 0.01

			ПДМС- cycloSH-100				
23	0.99	0.2	0.01	-	650±120	0.65±0.11	0.73±0.01
24	0.95	0.2	0.05	3.4	860±130	0.77±0.07	0.61±0.02
25	0.90	0.2	0.10	3.4	1700±120	2.32±0.36	0.73±0.03
26	Elastosil®Film			2.8	690±14	7.05±0.27	0.85±0.04

(Т) –обработка в термошкафу 200 °C / 2 часа

Затем были получены аналогичные композиции с частичной заменой основного ПДМС-каучука на серусодержащий ПДМС, модифицированный бутантиолом, тиоуксусной кислотой и 3-меркаптопропионитрилом и содержащий 25 % или 50 % модифицированных звеньев. Полученные данные приведены в Таблице 18. Данные импедансной спектроскопии полученных ПДМС/MQ композитов показали, что замена 10 % ПДМС марки СКТ на серусодержащий ПДМС-ТАА-25 (с 25 мол. % звеньев, модифицированных тиоуксусной кислотой) позволяет увеличить значение диэлектрической проницаемости до 3,6, при этом введение ПДМС-ТАА-50 (с 50 мол. % звеньев, модифицированных тиоуксусной кислотой) приводит к увеличению ее значения до 3,4 уже при замене 5 % ПДМС марки СКТ, однако дальнейшее увеличение количества модификатора приводит к существенному снижению прочностных характеристик композитов, в связи с чем не удается измерить эти данные. Для обоих модификаторов наблюдается значительное снижение модуля упругости до 0.3 МПа по сравнению с немодифицированными композитами при том же количестве наполнителя. Другие образцы серусодержащих ПДМС не оказывают влияния ни на рост диэлектрической проницаемости, ни на механические характеристики. Также видно, что с увеличением количества модифицирующего агента растет относительное удлинение на разрыв, а показатели относительной прочности на разрыв снижаются.

Отсутствие существенного влияния серусодержащих ПДМС на диэлектрическую проницаемость композиций, по-видимому, связано с низким

содержанием полярных групп в композите при исследованных соотношениях, и для требует модификации непосредственно основного высокомолекулярного каучука. Другим вариантом модификации ПДМС/MQ-композитов серусодержащими соединениями была частичная (1, 5, 10 %) замена не ПДМС-каучука, а триметилсилильного MQ-сополимера на серусодержащие MQ-аналоги, модифицированные декантиолом или тиоуксусной кислотой в количестве 50 и 75 мол. % от M-звеньев в структуре (MQ-dec-50, MQ-dec-75) и 25, 50, 75 и 100 % от M-звеньев в структуре (MQ-TAA-25, MQ-TAA-50, MQ-TAA-75, MQ-TAA-100) соответственно. Результаты исследования диэлектрических и механических характеристик приведены в Таблице 19.

В отличие от модификации композитов серусодержащими ПДМС, в случае серусодержащих MQ-сополимеров, к увеличению диэлектрической проницаемости приводит замена уже 1 % наполнителя на модифицированный серусодержащий аналог. Наилучшие показатели диэлектрической проницаемости среди исследованной выборки образцов (4.8, 4.7 и 4.4) достигаются при замене 5 % MQ-сополимера на MQ-TAA-50 и MQ-TAA-100 и 1 % на MQ-TAA-75, соответственно.

В данном случае также наблюдается тенденция к снижению механических характеристик (относительного удлинения, предела прочности и модуля упругости) при увеличении количества модифицированных тиоуксусной кислотой MQ-сополимеров в композиции, при этом содержание серусодержащих звеньев в MQ-сополимерах при одной их концентрации в композиции не оказывает значимого влияния на механические характеристики композитов. В случае введения тиодецильных производных MQ-сополимеров не наблюдается значительного улучшения диэлектрических свойств. Показатели модуля эластичности и относительной прочности на разрыв также остаются в пределах немодифицированных составов в случае MQ-dec-50. В случае MQ-dec-75 при замене 1 % MQ, расчет относительная прочность на разрыв, которая в дальнейшем уменьшается с увеличением количества модификатора.

Таблица 19 – Состав ПДМС/MQ композиций с MQ модификаторами и их физико-механические показатели

№	Состав композиции			ε_r (10^3 Гц)	ε [%]	σ [МПа]	Y [МПа]
	СКТ- АГМ-9 [ч]	MQ [ч]	MQ-X-XX [ч]				
1	1	0.2	-	2.32	820±170	1.02±0.33	0.62±0.10
			MQ-TAA-25				
27	1	0.198	0.002	3.4	1600±130	2.52±0.55	0.85±0.03
28	1	0.195	0.005	3.0	1571±150	2.23±0.44	0.69±0.02
29	1	0.190	0.010	-	-	-	-
			MQ-TAA-50				
30	1	0.198	0.002	3.5	1300±190	1.80±0.48	0.82±0.09
31	1	0.190	0.010	4.8	1130±260	0.85±0.20	0.36±0.10
			MQ-TAA-75				
32	1	0.198	0.002	4.4	1800±100	2.64±0.37	0.72±0.05
33	1	0.190	0.010	-	1200±230	0.79±0.07	0.39±0.09
			MQ-TAA-100				
34	1	0.198	0.002	3.7	1530±320	2.05±0.74	0.71±0.02
35	1	0.190	0.010	4.7	-	-	-
			MQ-dec-50				
36	1	0.198	0.002	2.7	1330±190	1.81±0.09	0.78±0.02
37	1	0.195	0.005	2.9	800±120	0.72±0.13	0.71±0.01
38	1	0.190	0.010	2.5	1480±250	0.89±0.37	0.49±0.04
			MQ-dec-75				
39	1	0.198	0.002	3.3	1500±120	2.46±0.52	0.72±0.02
40	1	0.195	0.005	2.1	1360±180	1.69±0.05	0.68±0.01
41	1	0.190	0.010	2.7	1300±260	1.41±0.24	0.72±0.05
			MQ-CN-50				
42	1	0.198	0.002	3.5	1100±160	0.71±0.06	0.59±0.01
43	1	0.195	0.005	3.3	1100±110	0.69±0.08	0.60±0.02
44	1	0.190	0.010	3.3	1400±180	1.01±0.13	0.57±0.01
26	Elastosil®Film			2.8	690±14	7.05±0.27	0.85±0.04

Данные по относительному удлинению на разрыв демонстрируют более высокие показатели по сравнению с немодифицированными составами аналогичного состава.

Как следует из анализа литературы, соотношение ϵ/Y является одним из ключевых параметров, определяющих свойства ДЭА. Для оценки полученных композитов и прогноза их характеристик в качестве мембранны актуатора, был построен график зависимости диэлектрической проницаемости пленок от модуля Юнга (Рисунок 52, Рисунок 53). Чёрные линии представляют кривые для различных отношений ϵ/Y . Из данных видно, что все пленки, полученные на основе молекулярных композитов, превосходят коммерчески доступный Elastosil 2030 и даже лучше, чем акрилаты.

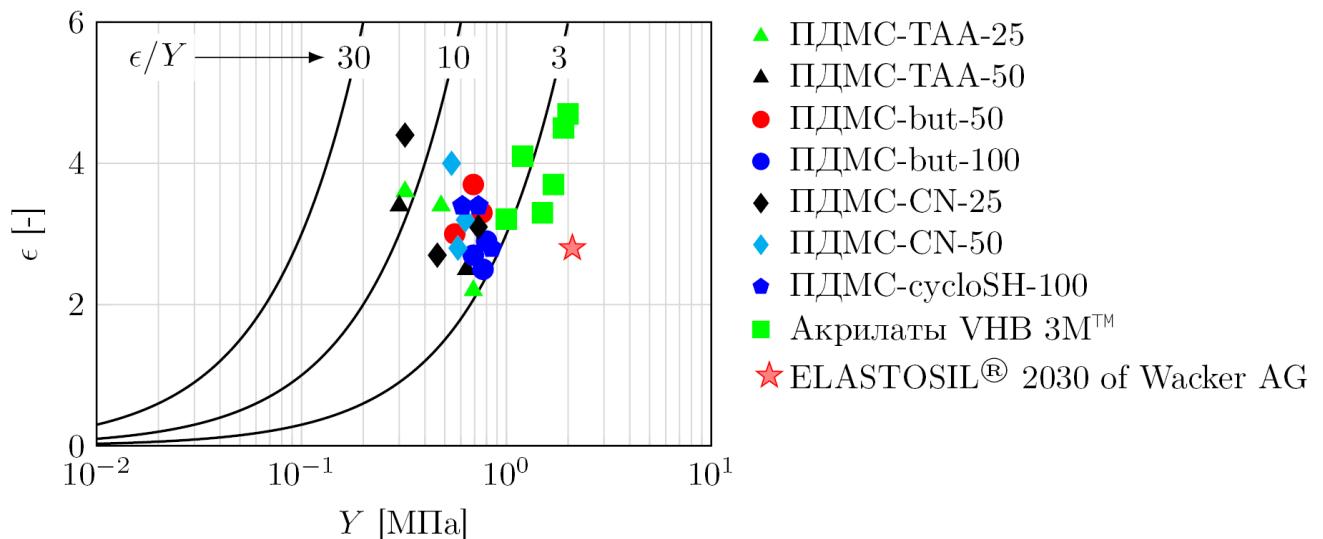


Рисунок 52 – График Эшби зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) от модуля Юнга (Y) для ПДМС/MQ композитов с ПДМС модификаторами

Среди пленок с использованием серусодержащих ПДМС выделяется три состава с использованием ПДМС-TAA-25 (Рисунок 52 ▲, Таблица 18 №7), ПДМС-TAA-50 (Рисунок 52 ▲, Таблица 18 №9) и ПДМС-CN-25 (Рисунок 52 ◆, Таблица 18 №19) в количестве 10 %, 5 % и 10 % в композиции, соответственно. Отношение ϵ/Y в этих случаях превышает 10.

Среди пленок с использованием серусодержащих MQ-сополимеров (Рисунок 53) выделяется также состав с MQ-TAA-50 (Рисунок 53 ■, Таблица 19

№31) с заменой 10 % триметилсилильной MQ в композиции, где отношение ϵ/Y находится около 13.

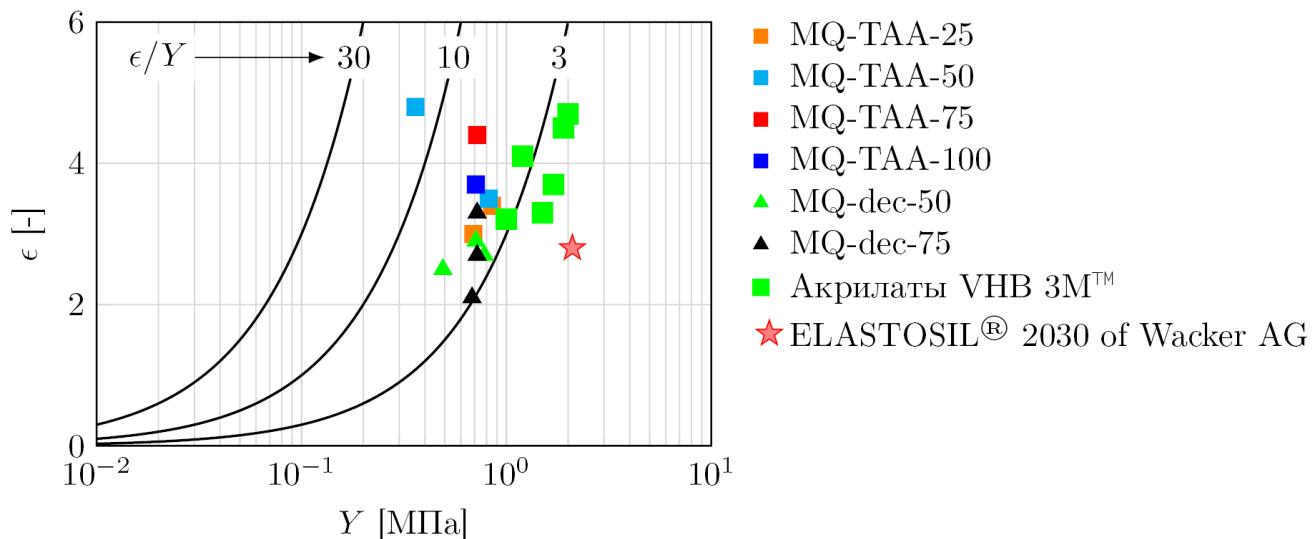


Рисунок 53 – График Эшби зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) от модуля Юнга (Y) для ПДМС/MQ композитов с MQ модификаторами

Таким образом, из приведенных выше данным мы видим, что на свойства композитов большее влияние оказывает введение минимальных количеств (10 % от общей массы MQ-сополимера) MQ-сополимеров. Такой эффект может быть связан с большим вкладом модифицированных узлов ПДМС/MQ композитов, которые формируются при введении, например, MQ-TAA-50.

3.5 Практическое применение результатов исследования

3.5.1 Получение совместимых электродов

Одно из главных требований к электродам диэлектрических эластомерных аткуаторов заключается в их способности деформироваться в той же мере, что их пленка диэлектрика без потери работоспособности (проводимости). То есть электроды должны иметь достаточную адгезию к материалу мембранны, надежно и долговременно функционировать, сохраняя целостность, хорошую проводимость и т.д.

В данной работе были получены электроды из одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и аминированного графена (Gr-NH₂). [176]

Перед диспергированием ОУНТ были функционализированы в соответствии с литературными данными [177]. ОУНТ окисляли смесью кислот H₂SO₄:HNO₃ в

соотношении 1:2, после этого полученный продукт многократно промывали деионизированной водой до достижения нейтрального уровня рН. Была приготовлена 0,12 мас. % дисперсия функционализированных ОУНТ и аминированного графена в этаноле.

Так как электроды нанесенные на пленку ДЭ обладают очень низкой адгезией к ней, что в последствии сказывается на качестве работы актуатора, то совместимые электроды покрывали сверху полимерным покрытием на основе композиции из ПДМС марки СКТН-Е, блокированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом, с триметилсилильной MQ-смолой.

Для проверки влияния покрытия на пробойное напряжение мы использовали коммерчески доступный ДЭ Elastosil® Film 2030, используя электроды из ОУНТ/Gr-NH₂ — как с изолирующим покрытием, так и без него. Для сравнения мы также получали ДЭА, с электродами исключительно из ОУНТ. Пробойное напряжение для каждого образца диэлектрика представлены на Рисунке 54а.

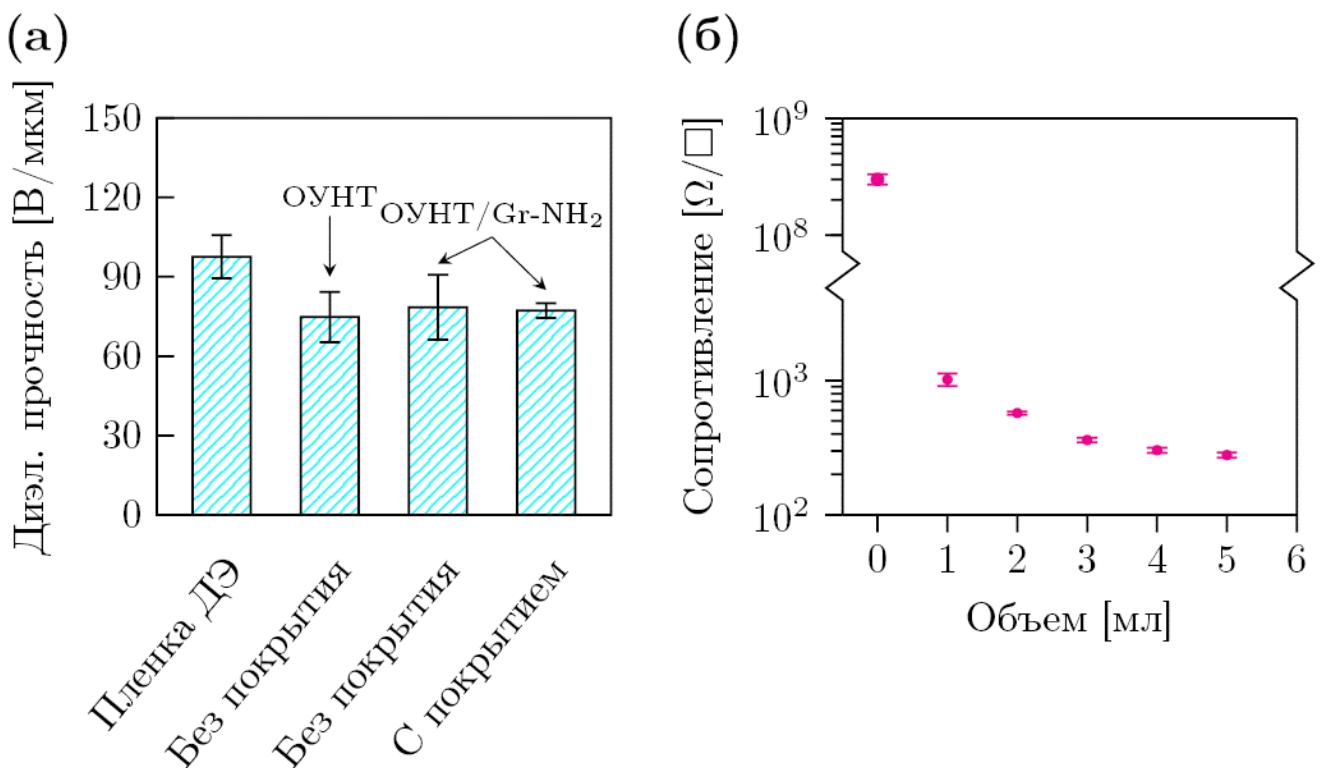


Рисунок 54 – (а) Диэлектрическая прочность (пробойное напряжение) ДЭА с различными гибкими электродами. (б) Удельное поверхностное сопротивление электродов ОУНТ/Gr-NH₂, нанесенных на предварительно растянутую пленку ДЭ, в зависимости от объема распыленной дисперсии. Погрешности соответствуют стандартному отклонению серии измерений

Мембрана диэлектрического эластомера без нанесённых электродов продемонстрировала пробойное напряжение — 98 ± 8 В/мкм. Среди образцов, без изолирующего покрытия пленки с электродами из ОУНТ/Gr-NH₂ продемонстрировали несколько более высокое пробойное напряжение по сравнению с образцами с электродами только из ОУНТ (79 ± 12 В/мкм против 75 ± 9 В/мкм). А пробойное напряжение ДЭА с изолирующим покрытием оказалось в том же диапазоне, что и у образцов без него, и составило 77 ± 3 В/мкм.

Таким образом выбор гибких электродов на основе ОУНТ/Gr-NH₂ был сделан по следующим причинам: (1) такие ДЭА демонстрировали более высокие пробойные напряжения по сравнению с ДЭА с электродами только из ОУНТ, и (2) дисперсия ОУНТ/Gr-NH₂ в этаноле была более стабильной и содержала меньше агрегатов, чем дисперсия только ОУНТ той же концентрации. Это может объясняться сильным взаимодействием между карбоксильными группами, образовавшимися на поверхности ОУНТ в процессе кислотной обработки, и аминогруппами Gr-NH₂. [178] В результате процесс напыления протекает легко и равномерно, без засорения сопла.

Для оптимизации количества нанесенного электродного материала мы провели калибровку, измеряя удельное поверхностное сопротивление электродов при напылении различных объемов дисперсии (Рисунок 54б). Удельное сопротивление пленки без напыленных электродов составило 2×10^8 Ом/□. После напыления 1 мл дисперсии на ее поверхность сопротивление снизилось в 10^5 раз. При напылении большего объема дисперсии сопротивление продолжало уменьшаться и вышло на постоянный уровень при объеме 5 мл. Таким образом, 5 мл дисперсии оказались оптимальным количеством для электродов.

Надежность ДЭА сильно зависит от межфазного сцепления (адгезии) между пленкой диэлектрика и гибкими электродами. Межфазную адгезию совместимых электродов ДЭА без полимерного покрытия и с покрытием качественно оценивали в ходе проведения скотч-теста (Рисунок 55). Так, на предварительно растянутую пленку ПДМС наносили слой электродов из ОУНТ/Gr-NH₂, половина которых в последствие была покрыта полимерным составом, а вторая-нет. Далее к

поверхности была приклеена скотч лента, плотно прижата и отклеена. На Рисунке 55 видно, что необработанная поверхность, остается на скотч ленте, в то время как поверхность с покрытием остается нетронутой.



Рисунок 55 – Скотч-тест

Скотч-тест демонстрирует насколько прочно электроды держатся на поверхности ДЭ с изолирующим покрытием по сравнению с непокрытыми участками.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) поперечного сечения образца проводили для исследования границы раздела между диэлектрическим эластомером и изолирующими электродами. СЭМ-изображения поперечных срезов с изолирующим покрытием и без (Рисунок 56).

Из-за слабого межфазного сцепления между пленкой эластомера и гибкими электродами без изолирующего покрытия лезвие бритвы повредило электродный слой во время подготовки образца. В результате на границе раздела наблюдаются случайно расположенные скопления ОУНТ/Gr-NH₂ (Рисунок 56а). При этом электрод, покрытый изолирующим слоем, сохранил целостность после поперечного среза (Рисунок 56б).

Кроме того, из изображений СЭМ можно рассчитать толщину слоев электродов. Средняя толщина электродов без изолирующего покрытия составила приблизительно 2 мкм. Средняя толщина покрытых электродов достигла 8 мкм.

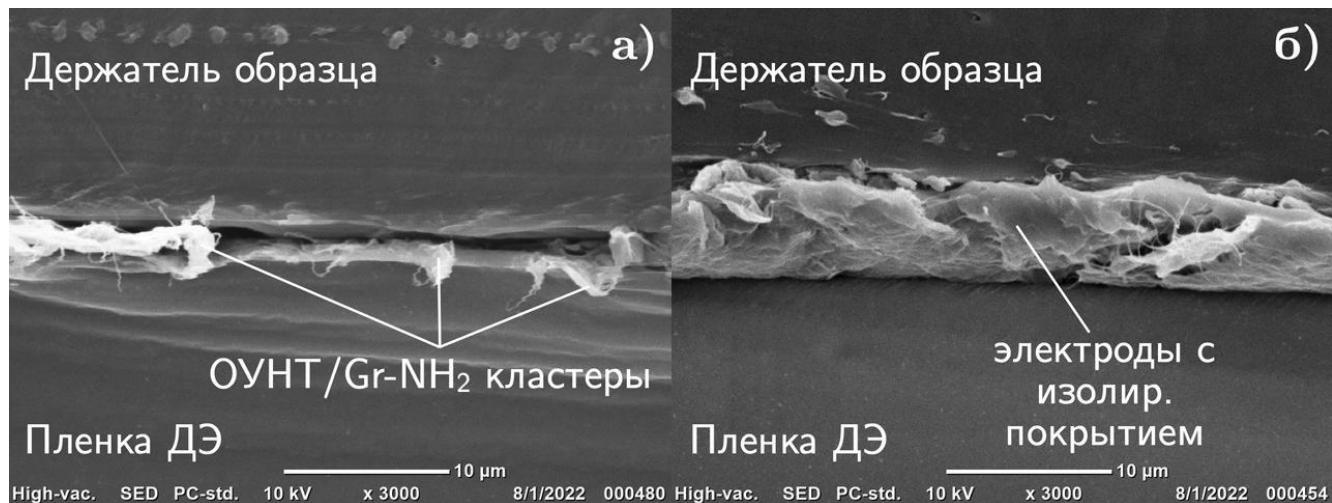


Рисунок 56 – СЭМ-изображения поперечных срезов границы раздела между пленкой ДЭ и электродным слоем. (а) УНТ/Gr-NH₂ формируют скопления (агрегаты) на границе раздела в непокрытом образце. (б) Покрытие инкапсулирует электроды, формируя матрицу с хорошим межфазным сцеплением как внутри самой матрицы, так и между полимерным покрытием и пленкой ДЭ

Методом Рамановской спектроскопии дополнительно подтвердили состав гибких электродов. На спектре наблюдаются три характеристические полосы: D-полоса (1342 см^{-1}), G-полоса (1573 см^{-1}) и 2D-полоса (2690 см^{-1}), характерные как для ОУНТ, так и для графена (Рисунок 57а). Интенсивная 2D-полоса может быть обусловлена присутствием аминированного графена в электродах. [177] Рамановский спектр пленки ДЭ с электродами, покрытыми изолирующим слоем, показал характерные полосы при 489 , 709 и 2906 см^{-1} , соответствующие симметричным колебаниям Si-O, асимметричным колебаниям C-Si-C и симметричным валентным колебаниям C-H соответственно. [179] Кроме того, Рамановское картографирование подтвердило наличие однородного слоя силиконового покрытия (Рисунок 57б, в).

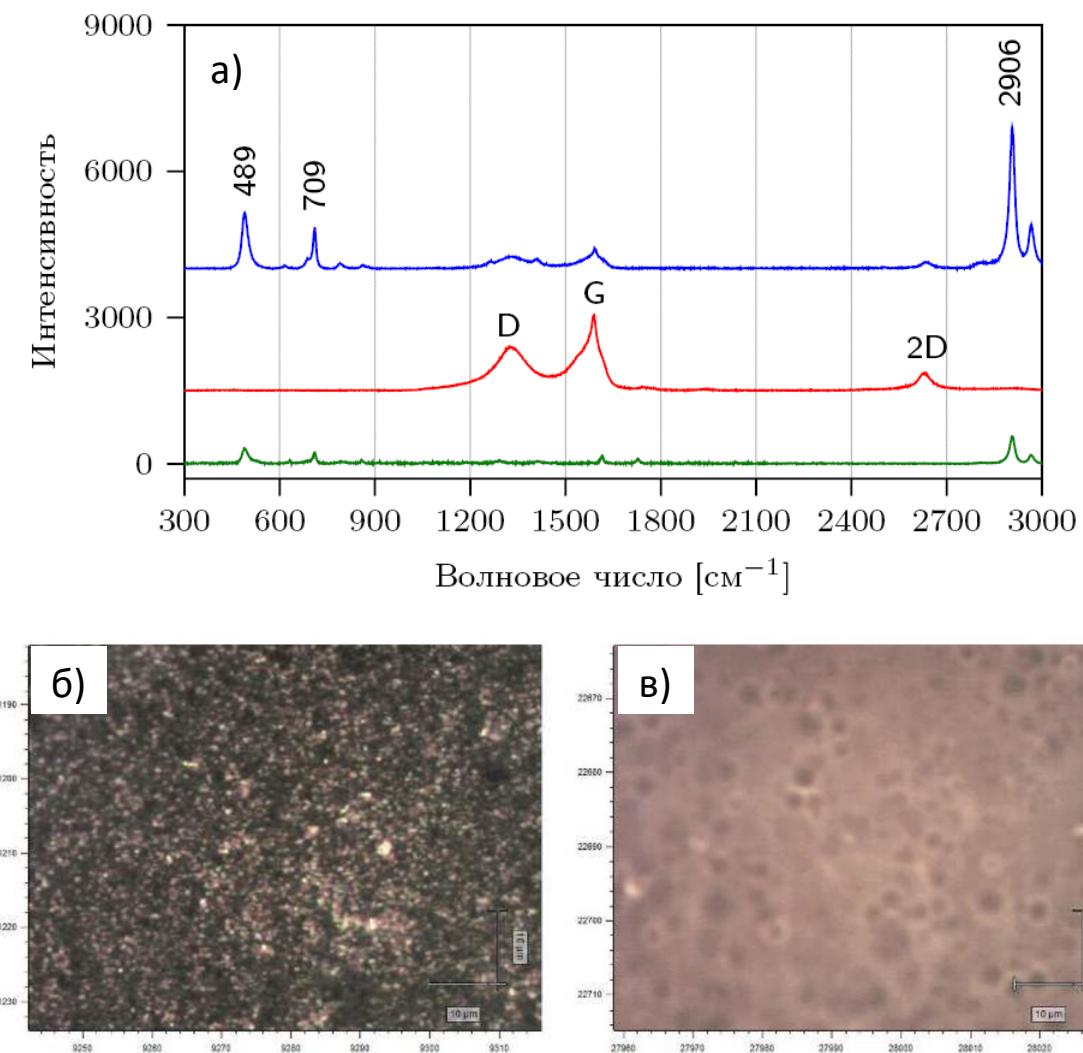


Рисунок 57 – (а) Спектры комбинационного рассеяния (Рамановские спектры) исходной пленки ДЭ (зеленый), пленки ДЭ с нанесенными электродами из ОУНТ/Gr-NH₂ (красный) и пленки ДЭ с электродами ОУНТ/Gr-NH₂, покрытыми функциональным силиконовым полимерным композитом (синий).

Далее были исследованы механические свойства пленок ДЭ, покрытых изолирующим слоем. Кривые напряжение-деформация пленки с электродами сравнивали с кривыми исходной пленки ДЭ (Рисунок 58).

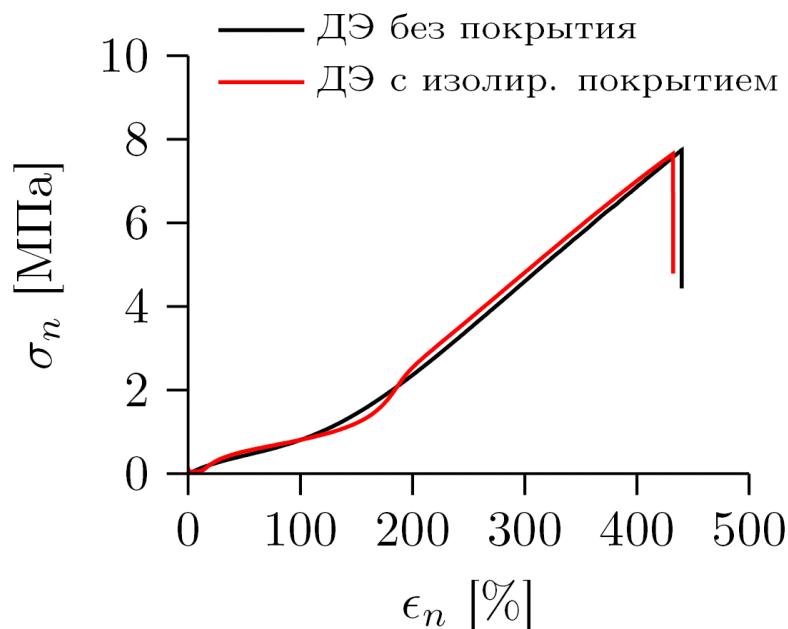


Рисунок 58 – Кривые напряжение-деформация для исходной пленки ДЭ и пленки с изолирующим покрытием при одноосном растяжении

Обе кривые хорошо согласуются по таким параметрам, как модуль Юнга, относительно удлинение на разрыв и относительная прочность на разрыв. Так оба образца демонстрируют деформацию на разрыв около 430 %, модуль Юнга 1 МПа и прочность на разрыв 2.2 МПа.

3.5.2. Получение диэлектрического эластомерного актуатора

Далее перед нами стояла задача конструирования кругового актуатора на основе немодифицированного композита и выбранных модифицированных составов и исследованы процессы его актуации. Характеристики полученных пленок сравнили с коммерчески доступным Elastosil 2030.

Для получения самого актуатора мы использовали два вида конструкций – прямой и обратный (Рисунок 59 а и б, соответственно).

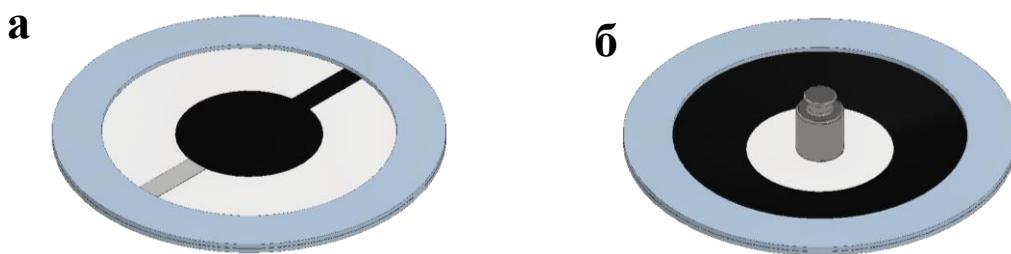


Рисунок 59 – Конструкции кругового диэлектрического эластомерного актуатора

В обоих случаях сборка устройства представляла собой следующие этапы: вначале предварительно равномерно растягивали круглую пленку диэлектрического эластомера диаметром 60 мм и закрепили в жесткой раме (Рисунок 60а). Далее закрепленную пленку ДЭ нагревали до 80 °С и с помощью маски нанесли электроды из ОУНТ/Gr-NH₂ в этаноле с каждой стороны (Рисунок 60б, в). Затем активную область ДЭ закрепляли между двумя жесткими кольцами (с внутренним и внешним диаметром 60 мм и 80 мм соответственно) с медной лентой (Рисунок 60г). Оставшуюся часть пленки ДЭ обрезали, получив в результате круговой диэлектрический эластомерный актуатор (Рисунок 60д).

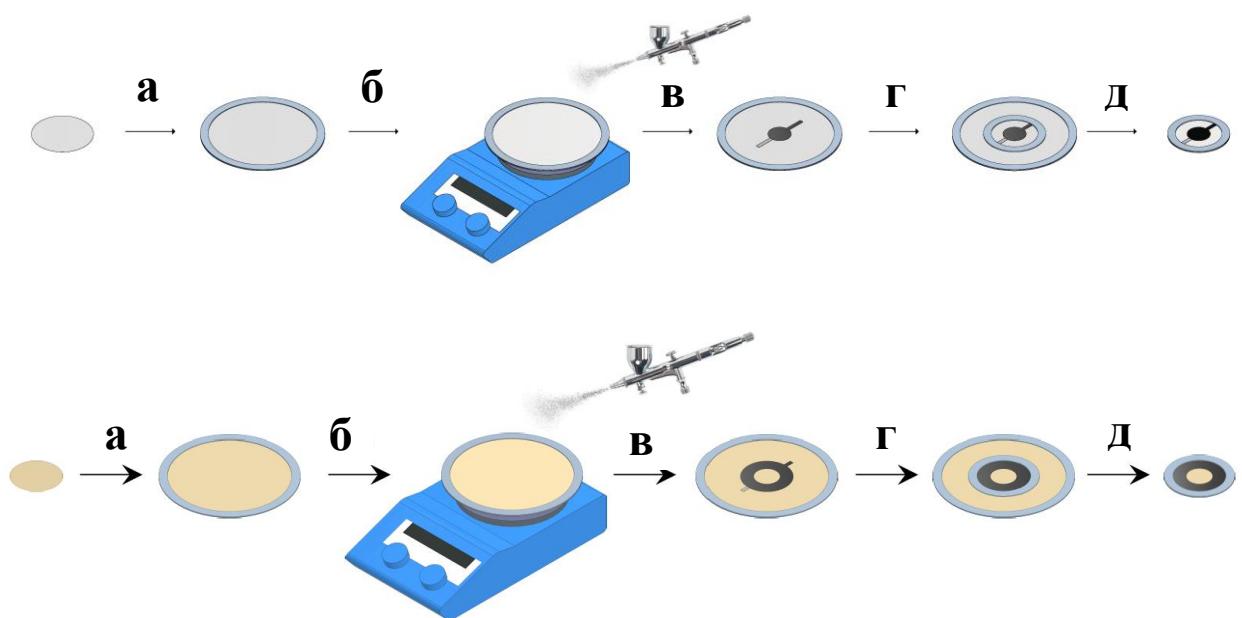


Рисунок 60 – Схема создания кругового актуатора

После сборки устройства для первого вида актуатора проводили исследования изменения площади от приложенного электрического поля (Рисунок 61). В процессе эксперимента мы постепенно увеличивали приложенное напряжение и измеряли деформацию. При сравнении характеристик актуации кругового диэлектрического эластомерного актуатора, изготовленного из нашей немодифицированной пленки, и коммерчески доступного Elastosil 2030 было показано, что экспериментальные результаты совпадают с теоретическими предсказаниями. Пленки на основе молекулярных композитов показали результат лучше, чем коммерческие силиконовые пленки, с изменением площади,

составившей 8,5 %, в то время как изменение площади для актуатора, изготовленного из Elastosil 2030, составило 3,1 %. Однако для деформации потребовались высокие рабочие напряжения, доходящие до 5 кВ для пленки, толщиной 100 мкм.

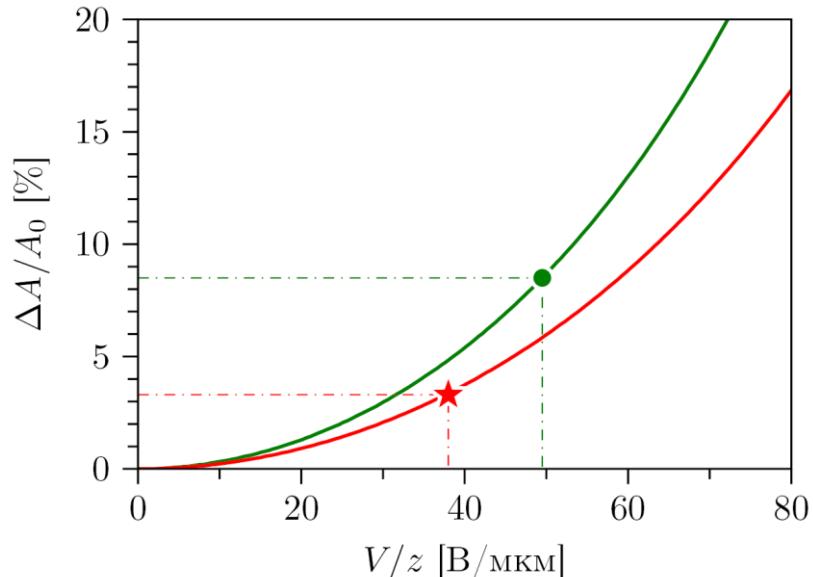


Рисунок 61 – Зависимость изменения площади от приложенного электрического поля для Elastosil 2030 (зеленая), для немодифицированного ПДМС/MQ композита (красная)

Исследования второго вида актуатора проводили путем установления немодифицированного образца в машину для испытаний на растяжение, оснащенную компрессионным механизмом. На ДЭА оказывали сжимающее усилие в 1 Н и выдерживали его в течение 1 часа. Это позволило устраниТЬ ползучесть под действием напряжения (мы наблюдали увеличение деформации <1 % из-за ползучести под действием напряжения) и достичь плато вертикального смещения величиной 10,023 мм. Программа напряжения применялась с использованием постоянного тока. Сначала напряжение повышали до 6 кВ с шагом в 1 кВ, и записывали вертикальное смещение (Рисунок 62). Было проведено 10 циклов нагружения-разгрузки при 6 кВ.

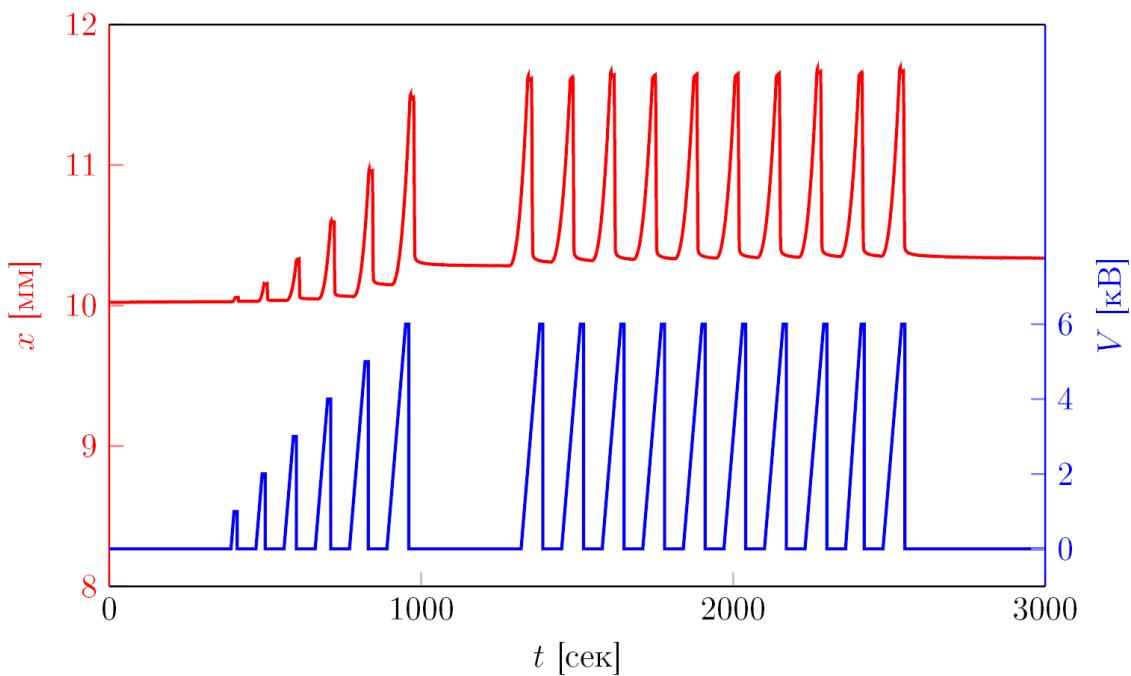


Рисунок 62 – Вертикальное смещение x как функция приложенного напряжения (красная кривая) с течением времени. Синяя кривая отображает соответствующее изменение приложенного напряжения

Вертикальное смещение ДЭА увеличивалось с ростом приложенного напряжения. Интересно, что начиная с 5 кВ, ДЭА не возвращался в исходное положение после снятия напряжения, испытывая ползучесть под действием напряжения. Последнее явление хорошо описано в литературе [180, 181] и его можно устраниТЬ, приложив к системе максимальное рабочее напряжение. Циклические эксперименты по срабатыванию при 6 кВ подтвердили это, демонстрируя идеально упругие рабочие ходы.

Экспериментальные данные были нанесены на график вместе с теоретической кривой (Рисунок 63). По оси абсцисс отложена номинальная напряженность электрического поля ($E = V/z_0$), а не приложенное абсолютное напряжение.

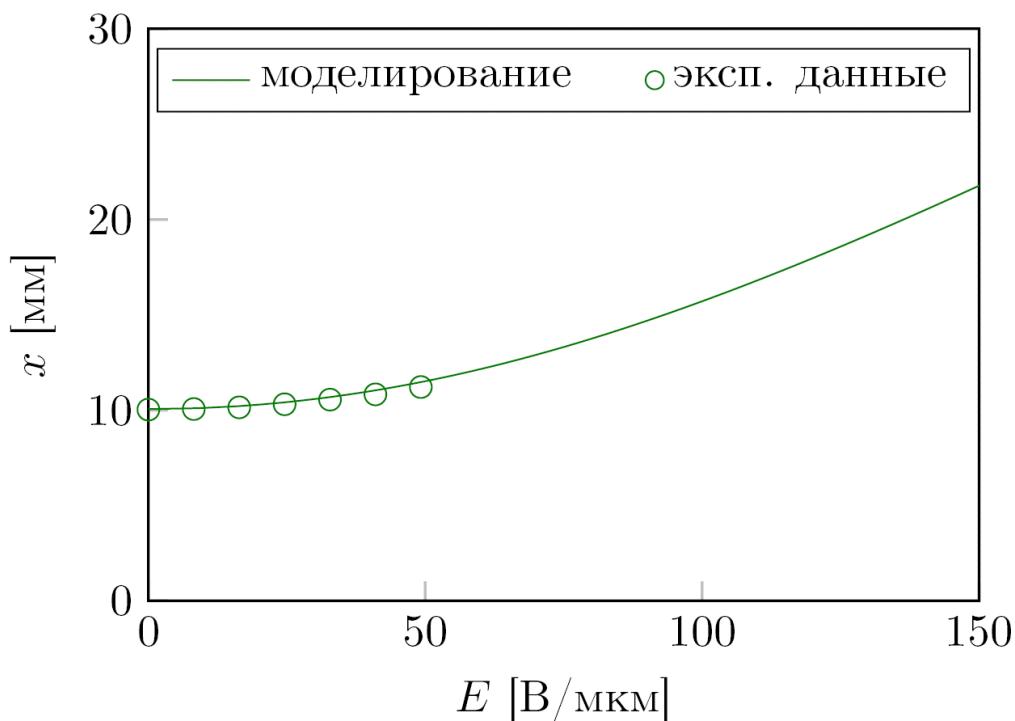


Рисунок 63 – Вертикальное смещение x как функция номинального электрического поля E .

В диапазоне до 50 В/мкм экспериментальные данные идеально согласуются с прогнозом модели. Дальнейшие эксперименты ограничиваются способностью наших пленок выдерживать большую напряженность поля.

Также были проведены наглядные эксперименты с модифицированными композитами, используя второй тип конструкции актуатора. Было показано, что при использовании мембранны с модифицированным MQ-сополимеров и отношением e/Y около 6, удалось достичь видимой деформации при более низком напряжении 36 В/мкм (2,9 кВ для пленки толщиной 80 мкм) в сравнении с немодифицированным составом, а использование мембранны с модифицированным MQ-сополимером и отношением e/Y выше 10, позволяет снизить значение напряжения в 2,5 раза до 19 В/мкм (1,5 кВ для пленки толщиной 80 мкм).

Таким образом, было показано, что введение серусодержащих соединений в состав молекулярных композитов позволяет достигать высоких значений e/Y , благодаря которым возможно снижение рабочих напряжений для деформации актуатора.

ВЫВОДЫ

1. Сополиконденсацией диметилдиэтокси- и метилвинилдиметоксисилана в активной среде получен ряд поли(диметил)(метилвинил)силоксанов с регулируемыми содержанием функциональных метилвинилсилоксановых звеньев (от 25 до 100 мол. %), молекулярно-массовыми характеристиками (от 1000 до 20000 Да) и выходом 55-80 %. Показано, что термическая доконденсация в вакууме, в том числе в катализитическом варианте позволяет регулировать молекулярную массу независимо от состава сополимера и с полным сохранением винильных групп.

2. Методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{29}Si изучена микроструктура полученных поли(диметил)(метилвинил)силоксанов. Впервые показано, что в ходе поликонденсации в активной среде образуются продукты, характеризующиеся случайным распределением звеньев ($R \sim 1$), при этом увеличение количества винилсодержащего мономера приводит к увеличению параметра R , тем самым увеличивая тенденцию к чередованию звеньев в сополимере.

3. Методом сополиконденсации тетраэтоксисилана с гексаметил- и дивинилтетраметилдисилоксаном в активной среде синтезированы органорастворимые MQ-сополимеры заданного состава и строения с регулируемым соотношением M/Q-звеньев (от 1/1 до 1/3) и количеством винильных функциональных групп (от 25 до 100 мол. % по отношению к общему количеству M-звеньев). Показано, что количество гидроксильных групп в MQ-сополимерах с ростом Q - звеньев в составе (от 1 до 3) закономерно увеличивается от 1,7 до 4,9 %, а содержание винильных групп и соотношение M/Q-звеньев в сополимерах, определенные с использованием данных элементного анализа, методов ^1H ЯМР- и твердотельной ^{29}Si ЯМР - спектроскопии, соответствуют расчетным значениям.

4. На основе поли(диметил)(метилвинил)силоксанов и винил-содержащих MQ-сополимеров синтезированы серусодержащие полиметилсилоксаны линейной и наногелевой структуры соответственно (в обоих случаях содержание серусодержащих звеньев варьируется от 25 до 100 мол. %), перспективные для

регулирования механических и диалектических показателей композиций на основе полидиметилсилоксанового каучука.

5. Впервые синтезированы и исследованы молекулярные композиты на основе высокомолекулярного полидиметилсилоксанового каучука (СКТ) и триметилсилильных MQ-сополимеров в качестве основы диэлектрических эластомерных актуаторов. Показано, что замена уже 1-10 мас. % основных компонентов на серусодержащие линейной или наногелевой структуры позволяет изменять диэлектрические и механические характеристики композитов: снижает модуль Юнга вдвое с 0,62 МПа до 0,30 МПа, при этом диэлектрическая проницаемость увеличивается с 2,3 до 3,4-3,6 и до 4,8 при использовании в качестве добавок линейного серусодрежащего ПДМС и MQ-сополимера модифицированных тиоуксусной кислотой, соответственно.

6. Получены круглые диэлектрические эластомерные актуаторы на основе немодифицированных и модифицированных серусодержащими производными ПДМС/MQ-композитов. Показано, что при напряжении электрического поля около 50 В мкм^{-1} изменение площади актуатора на основе немодифицированной композиции составило 8,5 %. Использование в составе композиций серусодержащих полиметилсилоксанов, модифицированных тиоуксусной кислотой, позволило снизить рабочие напряжения в 1,5 (для MQ-TAA-75 с $\epsilon/Y = 6$) и 2,5 раза (для MQ-TAA-50 с $\epsilon/Y = 10$) по сравнению с немодифицированной композицией.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ:

ДЭ	- диэлектрический эластомер
ДЭА	- диэлектрический эластомерный актуатор,
ДЭАП	- диэлектрические электроактивные полимеры,
ИПГ	- ионные полимерные гели,
ИПМК	- ионные полимер-металлические композиты,
МУНТ	- многослойные углеродные нанотрубки,
НДС	- напряженно-деформированного состояния,
ПВДФ	- поли(винилиденфторид),
П(ВДФ-ТрФЭ)	- поли(винилиденфторид)(трифтотилен),
ПДМС	- полидиметилсилоксан,
ПММА	- полиметилметакрилат,
ПП	- проводящие полимеры,
ПЭ	- полимерные электреты,
ПЭТФ	- полиэтилентерефталат;
СЭП	- сегнетоэлектрические полимеры,
СЭПР	- сегнетоэлектрический полимеры релаксоры,
УНТ	- углеродные нанотрубки,
ЭАП	- электроактивные полимеры,
ЭСПС	- электрострикционные привитые сополимеры,
ЭСП	- электрострикционные полимеры.

Обозначения физических величин:

d	- толщина материала мембранны (м, мкм),
$E_{\text{пр}}$	- электрическая прочность (В/мкм),
f	- частота (Гц),
S	- площадь поверхности мембранны (м ²),
V	- напряжение актуации (В, кВ),
Y	- модуль упругости (Юнга) (МПа),
δ_{max}	- относительное удлинение при разрыве (%),

δS_{max} - относительное максимальное изменение площади мембранны (%),

ϵ_0 - абсолютная диэлектрическая проницаемость (Φ/m),

ϵ - относительная диэлектрическая проницаемость материала,

ρ - плотность ($\text{кг}/\text{м}^3$),

σ - механическое напряжение (МПа),

σ_{max} - предел прочности материала (МПа),

M_n – среднечисловая молекулярная масса,

M_w - среднемассовая молекулярная масса,

M_p – молекулярная масса пика.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю признательность своему научному руководителю к.х.н. Калининой Александре Александровне за неоценимую помощь и поддержку на всех этапах работы над диссертацией. Огромная благодарность за глубокий профессионализм, переданные знания в области поликонденсации в активной среде, отзывчивость, терпение, чуткое руководство. Все советы и внимание были для меня огромной опорой.

Выражаю признательность д.х.н., академику РАН Музафарову Азизу Мансуровичу за консультации, мудрые советы по работе и веру в успех и мои силы.

Автор благодарит д.х.н., член-корр. РАН Пономаренко Сергея Анатольевича за возможность работать в интересном проекте, одна из задач которого посвящена созданию диэлектрических эластомерных актуаторов, что определило практическую направленность проведенного диссертационного исследования.

Огромная благодарность команде направления диэлектрических эластомерных актуаторов:

Казаряну Гагику Савеловичу за поддержку на всех этапах получения устройств ДЭ, проведение физико-механических испытаний мембран и помощь при конструировании и сборке устройств;

Тарасенкову Александру Николаевичу за помощь в синтезе 3-меркаптопропионитрила и плодотворную совместную работу;

Безсуднову Игорю Васильевичу за ценные рекомендации и готовность помочь в трудных ситуациях.

Благодарю весь коллектив Отдела синтетических полимеров и полимерных наноматериалов и в особенности коллектив лаборатории синтеза элементоорганических полимеров за взаимопомощь, выручку и возможность работать в дружеской обстановке. Особую признательность выражаю Мешкову Ивану Борисовичу за помощь в постановке синтезов и интерпретации результатов. Борисовой Диане Максимовне за отзывчивость и готовность помочь в любых ситуациях.

Благодарю Черкаева Г.В. и Мозолеву А.П. (ИСПМ РАН) за проведение анализа полученных продуктов методом спектроскопии ЯМР; Якушина Н.Г. и Демченко Н.В. (ИСПМ РАН) за исследование молекулярно-массовых характеристик полученных сополимеров; Красовского В.Г. (ИСПМ РАН) за регистрацию ИК-Фурье спектров; Бузина А.И. (ИСПМ РАН) за исследование соединений методом ДСК и помочь в их описании и интерпретации; Кучкину И.О. (ИСПМ РАН) за исследование термических свойств полимеров; Тухватшина Р.С. (ИНЭОС РАН) за анализ легколетучих соединений методом газовой хромато-масс-спектрометрии; Таказову Р.У. (ИНЭОС РАН) за исследование MQ-сополимеров методом элементного анализа; Шевченко В.Г. (ИСПМ РАН) за возможность использовать источник высокого напряжения для проведения экспериментов по актуации устройств; Малышкину И.А. (МГУ им. М.В. Ломоносова) за данные импедансной спектроскопии; Васильева С.Г. (ИПХФ РАН) за исследования в области твердотельной спектроскопии ЯМР.

Отдельные слова благодарности хочется выразить Борщеву О.В., Луноносову Ю.Н., Обрезковой М.А., Катаржновой Е.Ю. за создание семейной атмосферы на работе за утренним чаем.

И, конечно, выражаю сердечную благодарность моей семье за бесконечную веру, поддержку и понимание на протяжении всего срока выполнения работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов, К. А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров / К. А. Андрианов. – 1973. – Текст : непосредственный.
2. Noll, W. Chemistry and Technology of Silicones / W. Noll. – Elsevier, 2012. – Текст : непосредственный.
3. Synthesis and Thermal and Rheological Properties of Carboxyl-Containing Polydimethylsiloxanes / V. V. Gorodov, N. V. Demchenko, M. I. Buzin [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2017. – V. 66, № 7. – P. 1290–1299.
4. Synthesis and Thermal and Rheological Properties of Polydimethylsiloxanes Modified with Benzoic Acid Fragments / V. V. Gorodov, P. A. Tikhonov, M. I. Buzin [et al.] // Polymer Science, Series B. – 2018. – V. 60, № 3. – P. 290–298.
5. Synthesis, Rheological, and Thermal Properties of Polydimethylsiloxanes Modified with Long-Chain Hydrocarbon Substituents with Polar Fragments / T. A. Pryakhina, D. I. Shragin, Y. N. Kononevich [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2015. – V. 64, № 3. – P. 605–612.
6. Acid-Catalyzed Rearrangement of Azidopropyl-Siloxane Monomers for the Synthesis of Azidopropyl-Polydimethylsiloxane and Their Carboxylic Acid Derivatives / S. A. Milenin, F. V. Drozdov, K. A. Bezlepkin [et al.] // Macromolecules. – 2021. – V. 54, № 6. – P. 2921–2935.
7. Патент № 2304590 РФ. Способ получения полиорганосилоксанов: № 2547827 : заявлено 16.07.2013 : опубликовано 10.04.2015 / Д. И. Шрагин, В. М. Копылов, И. М. Чурилова; патентообладатель ООО "НПФ "МИКС". – 7 с.
8. Шрагин, Д. И. Анионная сополимеризация дигидроксиолигодиметилсилоксана с органоциклосилоксанами / Д. И. Шрагин, В. М. Копылов, П. С. Иванов [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2008. – Т. 50, № 1. – С. 40–46.
9. Controlled Synthesis of Vinylmethylsiloxane–Dimethylsiloxane Gradient, Block and Alternate Copolymers by Anionic Rop of Cyclotrisiloxanes / J. Chojnowski, M. Cypryk, W. Fortuniak [et al.] // Polymer. – 2002. – V. 43, № 7. – P. 1993–2001.

10. Synthesis of a Frost-Resistant Siloxane Rubber and an Elastomer on its Basis / Obrezkova M., Gorodov V., Khanin D. [et al.] // INEOS OPEN. – 2022. – V. 5, № 3. – P. 74-78.
11. Ring-Opening Polymerization (ROP) and Catalytic Rearrangement as a Way to Obtain Siloxane Mono-and Telechelics, as Well as Well-Organized Branching Centers: History and Prospects/ Bezlepkin K. A., Milenin S. A., Vasilenko N. G. [et al.] // Polymers. – 2022. – V. 14, № 12. – P. 2408.
12. Preparation of Allyl-Containing PDMS Telechelics by the Anionic Ring-Opening Polymerization / Bezlepkin K., Krylov F., Ardashovskaya S. [et al.] // INEOS OPEN. – 2024. – V. 7, № 1-3. – P. 9-10
13. Synthesis, Characterization and Properties of Vinyl-Terminated Poly [Dimethylsiloxane-Co-Methyl (Phenyl) Siloxane] / Wang S., Peng Z., Huang Y. [et al.] // Polymer. – 2024. – V. 311. – P. 127554.
14. Synthesis and Characterization of Vinyl-Terminated Poly (Dimethyl-Co-Methylvinyl) Siloxane by Ring Opening Polymerization / Park Y., Kang D. W., Kang H.-J. // Macromolecular Research. – 2021. – V. 29, № 8. – P. 569-575.
15. Synthesis and Properties of Monodisperse Polydimethylsiloxane Networks / Bontems S. L., Stein J., Zumbrum M. A. // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1993. – V. 31, № 11. – P. 2697-2710.
16. Synthesis of Polymethylsiloxane Molecular Brushes / Obrezkova M. A., Saraeva I. I., Ignat'eva G. M. [et al.] // Mendeleev Communications. – 2021. – V. 31, № 5. – P. 704-705.
17. Artificial Muscles: Dielectric Elastomers Responsive to Low Voltages / Sheima Y., Caspari P., Opris D. M. // Macromolecular rapid communications. – 2019. – V. 40, № 16. – P. 1900205.
18. Synthesis of Solvent-Free Processable and on-Demand Cross-Linkable Dielectric Elastomers for Actuators / P. Caspari, F. A. Nüesch, D. M. Opris // Journal of Materials Chemistry C. – 2019. – V. 7, № 39. – P. 12139-12150.

19. Increased Electromechanical Sensitivity of Polysiloxane Elastomers by Chemical Modification with Thioacetic Groups / E. Perju, Y. S. Ko, S. J. Dünki [et al.] // Materials & Design. – 2020. – V. 186. – P. 108319.
20. Polysiloxanes Modified with Different Types and Contents of Polar Groups: Synthesis, Structure, and Thermal and Dielectric Properties / Y. Sheima, Y. Yuts, H. Frauenrath [et al.] // Macromolecules. – 2021. – V. 54, № 12. – P. 5737-5749.
21. Synthesis of Thioether-Containing Carbosilane Dendrimers with Sterically Shielded Sulfur Atoms / A. Tarasenkov, E. Getmanova, E. Tatarinova [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2017. – V. 66, № 9. – P. 1675-1685.
22. Synthesis of Thioether Derivatives of Hyperbranched Carbosilane Polymer / A. Tarasenkov, E. Getmanova, M. Buzin [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2011. – V. 60, № 12. – P. 2544-2549.
23. Facile Functionalization of PDMS Elastomer Surfaces Using Thiol–Ene Click Chemistry / J. Zhang, Y. Chen, M. A. Brook // Langmuir. – 2013. – V. 29, № 40. – P. 12432-12442.
24. UV-Curable, 3d Printable and Biocompatible Silicone Elastomers / H. Xiang, X. Wang, Z. Ou [et al.] // Progress in Organic Coatings. – 2019. – V. 137. – P. 105372.
25. Elastomers with Tunable Dielectric and Electromechanical Properties / S. J. Dünki, F. A. Nüesch, D. M. Opris // Journal of Materials Chemistry C. – 2016. – V. 4, № 44. – P. 10545-10553.
26. Synthesis of Novel Cyclosiloxane Monomers Containing Push–Pull Moieties and Their Anionic Ring Opening Polymerization / E. Perju, E. Cuervo-Reyes, S. Shova [et al.] // RSC advances. – 2018. – V. 8, № 14. – P. 7569-7578.
27. Electrically Driven Artificial Muscles Using Novel Polysiloxane Elastomers Modified with Nitroaniline Push–Pull Moieties / E. Perju, S. Shova, D. M. Opris // ACS applied materials & interfaces. – 2020. – V. 12, № 20. – P. 23432-23442.
28. New Principles of Polymer Composite Preparation. MQ Copolymers as an Active Molecular Filler for Polydimethylsiloxane Rubbers / I. B. Meshkov, A. A. Kalinina, V. V. Gorodov [et al.] // Polymers. – 2021. – V. 13. – № 17. – P. 2848.
29. Polycondensation of Alkoxy silanes in an Active Medium as a Versatile Method for

- the Preparation of Polyorganosiloxanes / E. Egorova, N. Vasilenko, N. Demchenko [et al.] // Doklady Chemistry. – 2009. – V. 424. – P. 15-18.
30. Polycondensation of Diethoxydimethylsilane in Active Medium / A. Kalinina, N. Strizhiver, N. Vasilenko [et al.] // Silicon. – 2015. – V. 7, № 2. – P. 95-106.
31. Condensation of Methylphenylalkoxysilanes in an Active Medium as a Selective Method for Synthesis of Cyclic or Linear Methylphenylsiloxanes / A. Bychkova, F. Soskov, A. Demchenko [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2011. – V. 60, № 11. – P. 2384-2389.
32. Synthesis of Dimethylcyclosiloxanes in the Active Medium / A. Kalinina, E. Talalaeva, A. Demchenko [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2016. – V. 65, № 4. – P. 1013-1019.
33. Калинина, А. А. Поликонденсация диорганодиалкооксисиланов в активной среде: дис. канд. хим. наук: 02.00.06 / А. А. Калинина; Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН. – Москва, 2013. – 119 с. Текст: непосредственный.
34. Оаэ, С. Химия органических соединений серы / С. Оаэ. – 1975. – Текст : непосредственный.
35. Андрианов, К. А. Методы элементо-органической химии. Кремний / К. А. Андрианов. – 1968. – Текст : непосредственный.
36. Гидролитическая поликонденсация органохлорсиланов (Обзор) / В. Копылов, Л. Хананашвили, О. Школьник, А. Иванов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1995. – Т. 37, № 3. – С. 394-416.
37. Issa A. A., Luyt A. S. Kinetics of Alkoxy silanes and Organoalkoxy silanes Polymerization: A Review // Polymers. – 2019. – V. 11, № 3. – P. 537.
38. Osterholtz F., Pohl E. Kinetics of the Hydrolysis and Condensation of Organofunctional Alkoxy silanes: A Review // Journal of Adhesion Science and Technology. – 1992. – V. 6, № 1. – P. 127-149.
39. Бесхлорная химия силиконов - дорога в будущее / А. А. Анисимов, А. А. Б., А. В. Быстрова [и др.]. – 2-е изд. – Москва : Перо, 2018. – 308 с. – Текст : непосредственный.

40. Saam J. C. Stereoregular Polysiloxanes Via Ring-Opening Polymerization, a Review // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers. – 1999. – V. 9, № 1. – P. 3-16.
41. Intermediates of Chemical Assembling of Oligoorganosiloxanes in Hydrolysis of Organochlorosilanes / Chernyshev E., Ivanov P., Golubykh D. // Russian chemical bulletin. – 2001. – V. 50, № 11. – P. 1998-2009.
42. Ivanov P., Mazhorova N. Comparative Analysis of Phase Diagrams of Organochlorosilane/Organoalkoxysilane—Solvent—Water Systems // Russian Chemical Bulletin. – 2020. – V. 69, № 6. – P. 1061-1071.
43. Autocatalytic Synthesis of Silicones / Ivanov P., Mazhorova N., Besfamilnyi V. // Russian Chemical Bulletin. – 2024. – V. 73, № 10. – P. 3055-3064.
44. Recent Advances in the Chemistry of Siloxane Polymers and Copolymers / Drake R., MacKinnon I., Taylor R. // The Chemistry of Organic Silicon Compounds. – 1998. – V. 2. – P. 2217-2244.
45. The Study of Chemical Assembly of Macromolecules in Polycondensation of Difunctional Dimethylsilanes / Tarasova E., Butuzov A., Cherkasova A. [et al.] // Fine Chemical Technologies. – 2016. – V. 11, № 1. – P. 59-66.
46. Ruiz-Hitzky E., Van Meerbeek A. Mechanism of the Grafting of Organosilanes on Mineral Surfaces I. Nature and Role of the Hydrolysis Products of the Methylvinyldichlorosilane in the Grafting of Silicates in Hydrochloric Acid and Isopropanol // Colloid and Polymer Science. – 1978. – V. 256, № 2. – P. 135-139.
47. Hydrolysis and Separation of Unsaturated Chlorosilanes / Frisch K. C., Goodwin P. A., Scott R. E. // Journal of the American Chemical Society. – 1952. – V. 74, № 18. – P. 4584-4585.
48. Brisdon B. J., Watts A. M. Syntheses of Organofunctional Siloxanes Containing Metal-Ligating Sidechains // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1985. № 10. – P. 2191-2194.
49. Franklin H. J. Organo-Siloxanes and Method of Making Them : patent US / H. J. Franklin. – USA, 1949.

50. Powdered MQ Resin– Platinum Complexes and Their Use as Silicone-Soluble Hydrosilylation Cure Catalysts / L. N. Lewis, J. H. Wengrovius, T. B. Burnell [et al.] // Chemistry of materials. – 1997. – V. 9, № 3. – P. 761-765.
51. Patent № 3 330 697 US / Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor / M. P. Pechini. – 1967.
52. A Method of Producing of Surface-Active Silicone Polymers : патент US / J. J. Laukevic, M. L.A., J.A. Dreymanic, A.P. Tutere, L.J. Pevsner, A.Y. Vaivad, A.K. Katkevich. – U.S., 1965.
53. A Poly (Dimethyl-Co-Methylvinyl) Siloxane-Based Elastomer with Excellent Ultra-Low Temperature Elasticity Driven by Flexible Alkyl Branches / Z. Niu, R. Wu, L. Huang, Y. Yang, Z. Xia, W. Fan, W. Sun, Q. Dai, J. He, C. Bai // European Polymer Journal. – 2022. – V. 174. – P. 111303.
54. Preparation and Characterization of Luminescent Silicone Elastomer by Thiol–Ene “Click” Chemistry / Y. Zuo, H. Lu, L. Xue, X. Wang, L. Ning, S. Feng // Journal of Materials Chemistry C. – 2014. – V. 2, № 15. – P. 2724-2734.
55. Polyurethanes with Amphiphilic Surfaces Made Using Telechelic Functional PDMS Having Orthogonal Acid Functional Groups / R. B. Bodkhe, S. J. Stafslien, N. Cilz [et al.] // Progress in Organic Coatings. – 2012. – V. 75, № 1-2. – P. 38-48.
56. Simple and Fast Method for Producing Flexible Superhydrophobic Aerogels by Direct Formation of Thiol-Ene Networks in Scco2 / M. N. Temnikov, Y. N. Kononevich, I. B. Meshkov [et al.] // Polymer. – 2018. – V. 138. – P. 255-266.
57. Synthesis and Characterization of Polyvinylmethylsiloxanes by Cationic Polymerization Using a Solid Green Catalyst / Kherroub D. E., Belbachir M., Lamouri S. // e-Polymers. – 2017. – V. 17, № 5. – P. 439-448.
58. Чернышев, Е. А. Химия элементоорганических мономеров и полимеров / Е. А. Чернышев, Б. Н. Таланов. – 2011. – Текст : непосредственный.

59. Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications / R. G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski. – Springer Science & Business Media, 2013.
60. Мажорова Н., Иванов П. Закономерности Гетерофазного Гидролиза Метилфенилдиметоксисилана // Вестник МИТХТ им. МВ Ломоносова. – 2013. – Т. 8, № 5. – С. 55-61.
61. Поликонденсация алкооксисиланов в активной среде – универсальный метод получения полиорганосилоксанов / Е. Егорова, Н. Василенко, Н. Демченко, Е. Татаринова, А. Музафаров // Доклады Академии наук. – 2009. – Т. 424, № 2. – С. 200-204.
62. Синтез метил-, фенилсодержащих олигосилесквиоксанов методом ацидогидролитической поликонденсации / Е. О. Миняйло, А. А. Быковская, Ф. Ш. Ле, Н. С. Бредов // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31, № 11 (192). – С. 73-75.
63. Иванов, А. Г. Управляемая ацидогидролитическая поликонденсация алкоокси(органо)силанов и силоксанов : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.08 / А. Г. Иванов; ГНЦ РФ ФГУП "ГНИИХТЭОС". – Москва, 2013. – 141 с. Текст: непосредственный.
64. Федосов, И. А. Переработка метилтриэтиоксисилана-побочного продукта синтеза метилсилана-в дефицитные кремнийорганические моно-, олиго- и полимеры : дис. ... канд. хим. наук: 1.4.8. / И. А. Федосов; ГНЦ РФ ФГУП "ГНИИХТЭОС". – Москва, 2024. – 147 с. – Текст: непосредственный.
65. Ацидогидролитическая поликонденсация алкооксисиланов различной функциональности / А. А. Быковская, Н. В. Туан, Н. С. Бредов // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33, № 6 (216). – С. 12-14.
66. Metalloalkoxysiloxanes-Cured Polydimethylsiloxane Compositions Filled with Silica Component for Special Applications: Dielectric and Mechanical Properties / A. N. Tarasenkov, M. S. Parshina, N. A. Tebeneva [et al.] // Express Polymer Letters. – 2022. – V. 16, № 8. – P. 846-870.

67. Densely Cross-Linked Polysiloxane Nanogels / I. Meshkov, A. Kalinina, V. Kazakova [et al.] // INEOS Open. – 2020. – V. 3, № 4. – P. 118-132.
68. Polyfunctional Branched Metallosiloxane Oligomers and Composites Based on Them / N. Tebeneva, I. Meshkov, A. Tarasenkov [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. – V. 868. – P. 112-121.
69. New Functional Metallosiloxanes with Partially Siloxy Substituted Metall Atom and Their Use in Silicone Compositions / A. Tarasenkov, N. Tebeneva, M. Parshina [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – V. 906. – P. 121034.
70. Synthesis and Properties of MQ Copolymers: Current State of Knowledge / E. Tatarinova, N. Vasilenko, A. Muzaferov [et al.] // Molecules. – 2017. – V. 22, № 10. – P. 1768.
71. True Molecular Composites: Unusual Structure and Properties of PDMS-MQ Resin Blends / A. V. Bakirov, S. V. Krasheninnikov, M. A. Shcherbina [et al.] // Polymers. – 2022. – V. 15, № 1. – P. 48.
72. Synthesis and Properties of MQ Resins with Phenyl Groups in Monofunctional Units / K. M. Borisov, A. A. Kalinina, E. S. Bokova [et al.] // Mendeleev Communications. – 2022. – V. 32, № 2. – P. 164-166.
73. Synthesis of Alkoxybenzylmethylsilanes and Polybenzylmethylsiloxane Polymers on Their Basis / S. Milenin, A. Kalinina, V. Gorodov [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2015. – V. 64, № 10. – P. 2498-2504.
74. Synthesis of Diethoxy (Phenyl) Silane and Its Polycondensation in Acetic Acid / S. Milenin, A. Kalinina, N. Demchenko [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2013. – V. 62, № 3. – P. 705-709.
75. Dielectric Elastomer Actuators: Materials and Design / I. V. Bezsdudnov, A. G. Khmelnitskaia, A. A. Kalinina, S. A. Ponomarenko // Russian Chemical Reviews. – 2023. – V. 92, № 2.
76. Electrostriction of Polymer Dielectrics with Compliant Electrodes as a Means of Actuation / R. E. Peltine, R. D. Kornbluh, J. P. Joseph // Sensors and Actuators A: Physical. – 1998. – V. 64, № 1. – P. 77-85.

77. Röntgen's Electrode-Free Elastomer Actuators without Electromechanical Pull-in Instability / C. Keplinger, M. Kaltenbrunner, N. Arnold, S. Bauer // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2010. – V. 107, № 10. – P. 4505-4510.
78. Bar-Cohen Y. Electroactive Polymer (EAP) Actuator as Artificial Muscles-Reality Potential // SPIE-Society of Photo-optical Instruments. – 2004.
79. Dielectric Elastomers as Electromechanical Transducers: Fundamentals, Materials, Devices, Models and Applications of an Emerging Electroactive Polymer Technology / F. Carpi, D. De Rossi, R. Kornbluh, R. E. Pelrine, P. Sommer-Larsen. – Elsevier, 2011.
80. Bar-Cohen Y. Worldwide Electroactive Polymers // Artificial Muscles) Newsletter. – 1999. – V. 7, № 2. – P. 1-16.
81. Ultrahigh Strain Response of Field-Actuated Elastomeric Polymers / R. D. Kornbluh, R. Pelrine, Q. Pei [et al.] // Smart Structures and Materials 2000: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD). – 2000. – V. 3987. – P. 51-64.
82. Giant Voltage-Induced Deformation of a Dielectric Elastomer under a Constant Pressure / H. Godaba, C. C. Foo, Z. Q. Zhang [et al.] // Applied Physics Letters. – 2014. – V. 105, № 11.
83. Giant Voltage-Induced Deformation in Dielectric Elastomers near the Verge of Snap-through Instability / T. Li, C. Keplinger, R. Baumgartner [et al.] // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2013. – V. 61, № 2. – P. 611-628.
84. Electroelastomers: Applications of Dielectric Elastomer Transducers for Actuation, Generation, and Smart Structures / R. D. Kornbluh, R. Pelrine, Q. Pei [et al.] // Smart Structures and Materials 2002: Industrial and Commercial Applications of Smart Structures Technologies. – 2002. – V. 4698. – P. 254-270.
85. Electromechanical Response of Nanostructured Polymer Systems with No Mechanical Pre-Strain / R. Shankar, T. K. Ghosh, R. J. Spontak // Macromolecular rapid communications. – 2007. – V. 28, № 10. – P. 1142-1147.
86. Electroactive Polymers: Developments of and Perspectives for Dielectric Elastomers / J. Biggs, K. Danielmeier, J. Hitzbleck [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2013. – V. 52, № 36. – P. 9409-9421.

87. Dielectric Elastomer Actuators with Elastomeric Electrodes / M. Bozlar, C. Punckt, S. Korkut [et al.] // *Applied physics letters*. – 2012. – V. 101, № 9.
88. Performance Evaluation of Cutting-Edge Dielectric Elastomers for Large-Scale Actuator applications / C. Jordi, A. Schmidt, G. Kovacs [et al.] // *Smart Materials and Structures*. – 2011. – V. 20, № 7. – P. 075003.
89. A Comparison between Silicone and Acrylic Elastomers as Dielectric Materials in Electroactive Polymer Actuators / S. Michel, X. Q. Zhang, M. Wissler [et al.] // *Polymer international*. – 2010. – V. 59, № 3. – P. 391-399.
90. Palakodeti R., Kessler M. Influence of Frequency and Prestrain on the Mechanical Efficiency of Dielectric Electroactive Polymer Actuators // *Materials Letters*. – 2006. – V. 60, № 29-30. – P. 3437-3440.
91. Origami-Inspired Folding Assembly of Dielectric Elastomers for Programmable Soft Robots / Y. Sun, D. Li, M. Wu [et al.] // *Microsystems & Nanoengineering*. – 2022. – V. 8, № 1. – P. 37.
92. Interpenetrating Polymer Networks Based on Acrylic Elastomers and Plasticizers with Improved Actuation Temperature Range / H. Zhang, L. Düring, G. Kovacs [et al.] // *Polymer International*. – 2010. – V. 59, № 3. – P. 384-390.
93. Viscoelastic Creep and Relaxation of Dielectric Elastomers Characterized by a Kelvin-Voigt-Maxwell Model / Zhang J., Ru J., Chen H. [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2017. – V. 110, № 4.
94. Effects of Crosslinking, Prestrain, and Dielectric Filler on the Electromechanical Response of a New Silicone and Comparison with Acrylic Elastomer / X. Zhang, M. Wissler, B. Jaehne [et al.] // *Smart Structures and Materials 2004: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*. – 2004. – V. 5385. – P. 78-86.
95. High-Field Deformation of Elastomeric Dielectrics for Actuators / R. Pelrine, R. Kornbluh, J. Joseph [et al.] // *Materials Science and Engineering: C*. – 2000. – V. 11, № 2. – P. 89-100.
96. Self-Repairable, High Permittivity Dielectric Elastomers with Large Actuation Strains at Low Electric Fields / Dünki S. J., Ko Y. S., Nüesch F. A. [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2015. – V. 25, № 16. – P. 2467-2475.

97. High Performance Dielectric Elastomers by Partially Reduced Graphene Oxide and Disruption of Hydrogen Bonding of Polyurethanes / S. Liu, M. Tian, B. Yan [et al.] // Polymer. – 2015. – V. 56. – P. 375-384.
98. Dielectric Elastomer Generator with Improved Energy Density and Conversion Efficiency Based on Polyurethane Composites / G. Yin, Y. Yang, F. Song [et al.] // ACS applied materials & interfaces. – 2017. – V. 9, № 6. – P. 5237-5243.
99. Enhanced Performance in Capacitive Force Sensors Using Carbon Nanotube/Polydimethylsiloxane Nanocomposites with High Dielectric Properties / H. Jang, H. Yoon, Y. Ko [et al.] // Nanoscale. – 2016. – V. 8, № 10. – P. 5667-5675.
100. – Текст : электронный. – URL: <https://www.wacker.com/h/medias/7091-EN.pdf> (дата обращения: 06.10.2025).
101. Opris D. M. Polar Elastomers as Novel Materials for Electromechanical Actuator Applications // Advanced Materials. – 2018. – V. 30, № 5. – P. 1703678.
102. Graphene-Based Composite for Dielectric Elastomer Actuator: A Comprehensive Review / Panahi-Sarmad M., Zahiri B., Noroozi M. // Sensors and Actuators A: Physical. – 2019. – V. 293. – P. 222-241.
103. Increasing the Performance of Dielectric Elastomer Actuators: A Review from the Materials Perspective / Romasanta L. J., López-Manchado M. A., Verdejo R. // Progress in Polymer Science. – 2015. – V. 51. – P. 188-211.
104. Skov A. L., Yu L. Optimization Techniques for Improving the Performance of Silicone-Based Dielectric Elastomers // Advanced Engineering Materials. – 2018. – V. 20, № 5. – P. 1700762.
105. Organoelement Chemistry: Promising Growth Areas and Challenges / G. A. Abakumov, A. V. Piskunov, V. K. Cherkasov [et al.] // Russian Chemical Reviews. – 2018. – V. 87, № 5. – P. 393.
106. Grishin D. F., Grishin I. D. Modern Trends in Controlled Synthesis of Functional Polymers: Fundamental Aspects and Practical Applications // Russian Chemical Reviews. – 2021. – V. 90, № 2. – P. 231.

107. Functional Supramolecular Systems: Design and Applications / I. S. Antipin, M. V. Alfimov, V. V. Arslanov [et al.] // Russian Chemical Reviews. – 2021. – V. 90, № 8. – P. 895.
108. Dielectric Elastomer Actuators with Increased Dielectric Permittivity and Low Leakage Current Capable of Suppressing Electromechanical Instability / Caspari P., Dünki S. J., Nüesch F. A. [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – V. 6, № 8. – P. 2043-2053.
109. Soft Silicone Elastomers Exhibiting Large Actuation Strains / A. Bele, M. Dascalu, C. Tugui [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2022. – V. 139, № 22. – P. 52261.
110. A Dipolar Silicone Dielectric Elastomer and Its Composite with Barium Titanate Nanoparticles / Liu C., Liu L., Yang D. [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2020. – V. 31, № 14. – P. 11411-11424.
111. Fine-Tuning of the Dielectric Properties of Polysiloxanes by Chemical Modification / S. J. Dünki, M. Tress, F. Kremer [et al.] // RSC Advances. – 2015. – V. 5, № 62. – P. 50054-50062.
112. Dickey M. D. Stretchable and Soft Electronics Using Liquid Metals // Advanced materials. – 2017. – V. 29, № 27. – P. 1606425.
113. Synthesis of Silicone Elastomers Containing Trifluoropropyl Groups and Their Use in Dielectric Elastomer Transducers / M. Dascalu, S. J. Dünki, J.-E. Q. Quinsaat [et al.] // RSC advances. – 2015. – V. 5, № 126. – P. 104516-104523.
114. Chemical Modification of Polysiloxanes with Polar Pendant Groups by Co-Hydrosilylation / C. Racles, M. Alexandru, A. Bele [et al.] // RSC Advances. – 2014. – V. 4, № 71. – P. 37620-37628.
115. Polar–Nonpolar Interconnected Elastic Networks with Increased Permittivity and High Breakdown Fields for Dielectric Elastomer Transducers / C. Racles, A. Bele, M. Dascalu [et al.] // RSC Advances. – 2015. – V. 5, № 72. – P. 58428-58438.
116. Synthesis and Characterization of Silicones Containing Cyanopropyl Groups and Their Use in Dielectric Elastomer Actuators / Racles C., Cazacu M., Fischer B. [et al.] // Smart materials and structures. – 2013. – V. 22, № 10. – P. 104004.

117. A Versatile Method for Enhancement of Electromechanical Sensitivity of Silicone Elastomers / Risse S., Kussmaul B., Krüger H. [et al.] // RSC advances. – 2012. – V. 2, № 24. – P. 9029-9035.
118. Enhancement of Dielectric Permittivity and Electromechanical Response in Silicone Elastomers: Molecular Grafting of Organic Dipoles to the Macromolecular Network / B. Kussmaul, S. Risse, G. Kofod [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2011. – V. 21, № 23. – P. 4589-4594.
119. A Facile Synthetic Strategy to Polysiloxanes Containing Sulfonyl Side Groups with High Dielectric Permittivity / Dünki S. J., Cuervo-Reyes E., Opris D. M. // Polymer Chemistry. – 2017. – V. 8, № 4. – P. 715-724.
120. Highly Improved Electro-Actuation of Dielectric Elastomers by Molecular Grafting of Azobenzenes to Silicon Rubber / L. Zhang, D. Wang, P. Hu [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. – 2015. – V. 3, № 19. – P. 4883-4889.
121. Novel Cross-Linkers for PDMS Networks for Controlled and Well Distributed Grafting of Functionalities by Click Chemistry / F. B. Madsen, I. Dimitrov, A. E. Daugaard [et al.] // Polymer Chemistry. – 2013. – V. 4, № 5. – P. 1700-1707.
122. Лукевич Э. Я. Новейшие Исследования Реакции Гидросилирования // Успехи химии. – 1977. – Т. 46, № 3. – С. 507-529.
123. Platinum Catalysts Used in the Silicones Industry / Lewis L. N., Stein J., Gao Y. [et al.] // Platinum Metals Review. – 1997. – V. 41, № 2. – P. 66-75.
124. Platinum-Catalyzed Hydrosilylation in Polymer Chemistry / Lukin R. Y., Kuchkaev A. M., Sukhov A. V. [et al.] // Polymers. – 2020. – V. 12, № 10. – P. 2174.
125. Burkhard C. A. The Reaction of Mercaptans with Alkenyl Silanes // Journal of the American Chemical Society. – 1950. – V. 72, № 3. – P. 1078-1080.
126. Оаэ, С. Химия органических соединений серы / С. Оаэ. – 1975. – Текст : непосредственный.
127. Thiol–Ene Photopolymerization Kinetics of Vinyl Acrylate/Multifunctional Thiol Mixtures / Lee T. Y., Roper T. M., Jonsson E. S. [et al.] // Macromolecules. – 2004. – V. 37, № 10. – P. 3606-3613.

128. Photopolymerizations of Thiol– Ene Polymers without Photoinitiators / Cramer N. B., Scott J. P., Bowman C. N. // *Macromolecules*. – 2002. – V. 35, № 14. – P. 5361-5365.
129. Thiol– Ene Photopolymerization Mechanism and Rate Limiting Step Changes for Various Vinyl Functional Group Chemistries / Cramer N. B., Reddy S. K., O'Brien A. K. [et al.] // *Macromolecules*. – 2003. – V. 36, № 21. – P. 7964-7969.
130. Sequential Hydrothiolation–Hydrosilylation: A Route to the Creation of New Organosilicon Compounds with Preset Structures / Krizhanovskiy I., Temnikov M., Drozdov F. [et al.] // *Reaction Chemistry & Engineering*. – 2023. – V. 8, № 5. – P. 1005-1014.
131. Novel Dea with Organically Modified Silicone Elastomer for Permittivity Enhancement / Böse H., Uhl D., Rabindranath R. // *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)* 2012. – T. 8340 –SPIE, 2012. – C. 538-547.
132. Ahmad Z., Mark J. Biomimetic Materials: Recent Developments in Organic-Inorganic Hybrids // *Materials Science and Engineering: C*. – 1998. – V. 6, № 2-3. – P. 183-196.
133. A Solid-State Nmr Investigation of MQ Silicone Copolymers / Vasil'ev S. G., Volkov V. I., Tatarinova E. A. [et al.] // *Applied Magnetic Resonance*. – 2013. – V. 44, № 9. – P. 1015-1025.
134. Elastomeric Composites with High-Dielectric Constant for Use in Maxwell Stress Actuators / Szabo J. P., Hiltz J. A., Cameron C. G. [et al.] // *Smart Structures and Materials 2003: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*. – T. 5051 – SPIE, 2003. – C. 180-190.
135. Carpi F., Rossi D. D. Improvement of Electromechanical Actuating Performances of a Silicone Dielectric Elastomer by Dispersion of Titanium Dioxide Powder // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. – 2005. – V. 12, № 4. – P. 835-843.
136. Novel Silicone Elastomer Formulations for DEAPs / Skov A. L., Vudayagiri S., Benslimane M. // *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)* 2013. – V. 8687 –SPIE, 2013. – P. 413-420.

137. Dielectric Elastomer Transducers with Enhanced Force Output and Work Density / Stoyanov H., Brochu P., Niu X. [et al.] // Applied Physics Letters. – 2012. – V. 100, № 26.
138. Barium Titanate Particle Filled Silicone Elastomer Composite: Preparation and Evaluation of Morphology and Mechanical Behaviour / Kumar A., Ahmad D., Patra K. // Journal of Physics: Conference Series. – T. 1240 –IOP Publishing, 2019. – C. 012049.
139. The Fabrication of Dielectric Elastomers from Silicone Rubber and Barium Titanate: Employing Equi-Biaxial Pre-Stretch to Achieve Large Deformations / Jiang L., Betts A., Kennedy D. [et al.] // Journal of Materials Science. – 2015. – V. 50, № 24. – P. 7930-7938.
140. Actuator Performance of a Hydrogenated Carboxylated Acrylonitrile–Butadiene Rubber/Silica-Coated BaTiO₃ Dielectric Elastomer / Matsuno R., Ito T., Takamatsu S. [et al.] // ACS omega. – 2020. – V. 6, № 1. – P. 649-655.
141. Structure and Dielectric Properties of Polymeric Composites with Ferroelectric Fillers / Tchmyreva V. V., Ponomarenko A. T., Shevchenko V. G. // e-Polymers. – 2003. – V. 3, № 1. – P. 036.
142. Green Silicone Elastomer Obtained from a Counterintuitively Stable Mixture of Glycerol and PDMS / Mazurek P., Hvilsted S., Skov A. // Polymer. – 2016. – V. 87. – P. 1-7.
143. Glycerol as High-Permittivity Liquid Filler in Dielectric Silicone Elastomers / Mazurek P., Yu L., Gerhard R. [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2016. – V. 133, № 43.
144. High-K, Ultrastretchable Self-Enclosed Ionic Liquid-Elastomer Composites for Soft Robotics and Flexible Electronics / Ankit, Tiwari N., Ho F. [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – V. 12, № 33. – P. 37561–37570.
145. Dielectric Properties of Ultraviolet Cured Poly (Dimethyl Siloxane) Sub-Percolative Composites Containing Percolative Amounts of Multi-Walled Carbon Nanotubes / Goswami K., Daugaard A. E., Skov A. L. // RSC Advances. – 2015. – V. 5, № 17. – P. 12792-12799.

146. Soft and Flexible Conductive PDMS/MWCNT Composites / Hassouneh S. S., Yu L., Skov A. L. [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2017. – V. 134, № 18.
147. Highly Stretchable Dielectric Nanocomposites Based on Single-Walled Carbon Nanotube/Ionic Liquid Gels / Oh K., Lee J. Y., Lee S.-S. [et al.] // Composites science and technology. – 2013. – V. 83. – P. 40-46.
148. Dielectric Properties of Carbon Nanotube/Silicone Elastomer Composites / Zhang Z., Sun S., Liu L. [et al.] // Second International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering. – T. 7493 –SPIE, 2009. – C. 325-331.
149. Enhanced Dielectric Performance of PDMS-Based Three-Phase Percolative Nanocomposite Films Incorporating a High Dielectric Constant Ceramic and Conductive Multi-Walled Carbon Nanotubes / G. Liu, Y. Chen, M. Gong [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – V. 6, № 40. – P. 10829-10837.
150. High Actuated Performance MWCNT/Ecoflex Dielectric Elastomer Actuators Based on Layer-by-Layer Structure / Z. Xu, S. Zheng, X. Wu, Z. [et al.] // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2019. – V. 125. – P. 105527.
151. Functionalised Graphene Sheets as Effective High Dielectric Constant Fillers / Romasanta L. J., Hernández M., López-Manchado M. A. [et al.] // Nanoscale research letters. – 2011. – V. 6, № 1. – P. 508.
152. Simultaneously Improved Actuated Performance and Mechanical Strength of Silicone Elastomer by Reduced Graphene Oxide Encapsulated Silicon Dioxide / N. Ning, M. Wang, J. Zhang [et al.] // International Journal of Smart and Nano Materials. – 2015. – V. 6, № 4. – P. 251-267.
153. Vinylsilane-Rich Silicone Filled by Polydimethylsiloxane Encapsulated Carbon Black Particles for Dielectric Elastomer Actuator with Enhanced out-of-Plane Actuations / J. Huang, F. Wang, L. Ma [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2022. – V. 428. – P. 131354.
154. Tissue-Mimetic Dielectric Actuators: Free-Standing, Stable, and Solvent-Free / V. Karimkhani, M. Vatankhah-Varnosfaderani, A. N. Keith [et al.] // ACS Applied Polymer Materials. – 2020. – V. 2, № 5. – P. 1741-1745.

155. Thermoplastic Polyurethane Dielectric Elastomers with High Actuated Strain and Good Mechanical Strength by Introducing Ester Group Grafted Polymethylvinylsiloxane / J. Yao, X. Liu, H. Sun [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2021. – V. 60, № 13. – P. 4883-4891.
156. Bottlebrush Elastomers: A New Platform for Freestanding Electroactuation / Q. Li, M. Vatankhah-Varnoosfaderani, K. Matyjaszewski [et al.] // Advanced Materials. – 2017. – V. 29, № 2.
157. Silicone–Poly (Hexylthiophene) Blends as Elastomers with Enhanced Electromechanical Transduction Properties / Carpi F., Gallone G., Galantini F. [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2008. – V. 18, № 2. – P. 235-241.
158. Evaluation of Dielectric Elastomers to Develop Materials Suitable for Actuation / P. Banet, N. Zeggai, J. Chavanne [et al.] // Soft Matter. – 2021. – V. 17, № 48. – P. 10786-10805.
159. Metal-Polymer Nanocomposites Based on Metal-Containing Monomers / Dzhardimalieva G., Uflyand I., Zhinzhilo V. // Russian Chemical Bulletin. – 2022. – V. 71, № 10. – P. 2052-2075.
160. Полисилоксановые композиции и эластомерные материалы с высокой диэлектрической проницаемостью на их основе / Тарасенков А.Н., Калинина А.А., Хмельницкая А.Г., Тебенева Н.А., Мешков И.Б., Паршина М.С., Агина Е.В., Труль А.А., Безсуднов И.В., Шевченко В.Г., Яблоков М.Ю., Музаров А.М., Пономаренко С.А., Аллатов Н.О., Ивашкин П.Е. // Патент РФ № RU2767650C1. Опубликован 18.03. 2022 г.
161. Silicone Dielectric Elastomer with Improved Actuated Strain at Low Electric Field and High Self-Healing Efficiency by Constructing Supramolecular Network / H. Sun, X. Liu, S. Liu [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2020. – V. 384. – P. 123242.
162. A Supramolecular Silicone Dielectric Elastomer with a High Dielectric Constant and Fast and Highly Efficient Self-Healing under Mild Conditions / H. Sun, X. Liu, S. Liu [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2020. – V. 8, № 44. – P. 23330-23343.

163. Highly Stretchable or Extremely Soft Silicone Elastomers? One Reaction to Make Them All-from Easily Available Materials! / Hu P., Madsen J., Skov A. L. // – 2021.
164. A Universal Calibration for Gel Permeation Chromatography / Grubisic Z., Rempp P., Benoit H. // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters. – 1967. – V. 5, № 9. – P. 753-759.
165. Mark J. E. Polymer Data Handbook. – New York : Oxford University Press, 1999.
166. Oxidation of Single-Walled Carbon Nanotubes under Controlled Chemical Conditions / Porto A. B., Silva G. G., Santos H. F. d. [et al.] // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2018. – V. 29, № 11. – P. 2387-2396.
167. Czerwinski W. K. Improved Increments for Characterization of Comonomer Sequencing in Binary Copolymers // Polymer. – 1997. – V. 38, № 6. – P. 1381-1385.
168. Study of Anionic Copolymerization of A, Ω-Bis(Trimethylsiloxy) Polydimethylsiloxane with Organocyclosiloxanes / D. Shragin, V. Kopylov, P. Ivanov [et al.] // Polymer Science Series A. – 2007. – V. 49, № 4. – P. 381-387.
169. Synthesis of Vinyl-Containing Polydimethylsiloxane in an Active Medium / A. G. Khmelnitskaia, A. A. Kalinina, I. B. Meshkov [et al.] // Polymers. – 2024. – V. 16, № 2. – P. 257.
170. Chruściel J. J. Silicon-Based Polymers and Materials. – Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2022. – 428 p.
171. Синтез и свойства винилсодержащих MQ-сополимеров / А. Г. Хмельницкая, А. А. Калинина, А. М. Музаров [и др.] // XVI Андриановская конференция. Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение (2-6 июня 2024, Москва, Россия).
172. Мешков, И.Б. Полиметилсилоксановые наногели и композиты на их основе: дис. ... канд. хим. наук: 1.4.7 / Мешков, И.Б.; Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН. – Москва, 2024. – 147 с. Текст: непосредственный.
173. New, Stronger Nucleophiles for Nucleic Acid-Templated Chemistry: Synthesis and Application in Fluorescence Detection of Cellular RNA / Miller G. P.,

Silverman A. P., Kool E. T. // Bioorganic & medicinal chemistry. – 2008. – V. 16, № 1. – P. 56-64.

174. Preparation of 2-(2-Cyanoethyl) Sulfanyl-1h-Isoindole-1, 3-(2h)-Dione and Related Sulfur-Transfer Agents / Klose J., Reese C. B., Song Q. // Tetrahedron. – 1997. – V. 53, № 42. – P. 14411-14416.

175. PDMS/MQ Composites as Promising Materials for Dielectric Elastomer Actuators / G. S. G. A. G. Khmelnitskaia, I. B. Meshkov, A. A. Kalinina [et al.] // INEOS OPEN. – 2025. – V. 8.

176. A Concise Guide to Silicone-Based Spring-Roll Actuator Assembly / G. Ghazaryan, A. Khmelnitskaia, I. Bezsdudnov [et al.] // Polymers. – 2023. – V. 15, № 19. – P. 3908.

177. Feng J.-M., Dai Y.-J. Water-Assisted Growth of Graphene on Carbon Nanotubes by the Chemical Vapor Deposition Method // Nanoscale. – 2013. – V. 5, № 10. – P. 4422-4426.

178. Chae S. H., Lee Y. H. Carbon Nanotubes and Graphene Towards Soft Electronics // Nano Convergence. – 2014. – V. 1, № 1. – P. 15.

179. Vibrational Spectroscopic Analysis of Silicones: A Fourier Transform-Raman and Inelastic Neutron Scattering Investigation / Jayes L., Hard A. P., Séné C. [et al.] // Analytical chemistry. – 2003. – V. 75, № 4. – P. 742-746.

180. Voltage-Induced Deformation in Dielectric / Liu L., Liu Y., Leng J. // Journal of Applied Physics. – 2012. – V. 112, № 3.

181. Viscoelastic Creep Elimination in Dielectric Elastomer Actuation by Preprogrammed Voltage / Zhang J., Wang Y., McCoul D. [et al.] // Applied Physics Letters. – 2014. – V. 105, № 21.